



# Comportement géochimique du chronomètre U-Th-Pb dans la monazite : approche par analyses in-situ au LA-ICP-MS

Amélie Didier

## ► To cite this version:

Amélie Didier. Comportement géochimique du chronomètre U-Th-Pb dans la monazite : approche par analyses in-situ au LA-ICP-MS. Sciences de la Terre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013. Français. NNT : 2013CLF22418 . tel-00966588v2

**HAL Id: tel-00966588**

**<https://theses.hal.science/tel-00966588v2>**

Submitted on 3 Jun 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre: D.U. 2418

**UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL**

U.F.R. Sciences et Technologies

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**

**N°778**

**THÈSE**

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITÉ**

*Spécialité: Géochimie*

Par

**Amélie DIDIER**

*Titulaire du Master 2 Recherche « Magmas et Volcans »*

---

# **Comportement géochimique du chronomètre U-Th-Pb dans la monazite: approche par analyses in-situ au LA-ICP-MS.**

---

Soutenue publiquement le 13 décembre 2013, devant la commission d'examen composée de :

Anne-Magali Seydoux-Guillaume	Chargée de recherche, GET, Toulouse	Rapporteur
Jean-Marc Montel	Professeur, ENSG, Nancy	Rapporteur
Emilie Janots	Maître de conférences, ISTerre, Grenoble	Examinateur
Christian Nicollet	Professeur, LMV, Clermont-Fd	Examinateur
Massimo Tiepolo	CNR, Université Pavie	Examinateur
Jean-Louis Paquette	Directeur de recherche, LMV, Clermont-Fd	Directeur de thèse
Valérie Bosse	Maître de conférences, LMV, Clermont-Fd	Directeur de thèse



## Remerciements

*[Juste après que le jury m'ait annoncée que j'étais docteur, j'aurais dû me lancer dans une longue diatribe pour remercier toutes les personnes m'ayant accompagnée lors de ces trois ans de thèse. Malheureusement, la décompression consécutive à ma soutenance m'en a empêchée. Je ne savais plus quoi dire si ce n'est « allons manger». Pour réparer cette grave erreur, je vais tenter de me rattraper à travers ces quelques pages.*

*Je tiens par ailleurs à signaler que la tradition, qui s'est instaurée ces derniers mois au LMV, veut que les remerciements soient percutants, taquins, humoristiques et émouvants et fassent au minimum 4 pages, police 11, interligne 1.5. Bref, ils sont difficiles à écrire. Je m'y lance quand même.]*

Dans un premier temps, je tiens à remercier mes directeurs de thèse. Merci Valérie pour ces quatre ans de collaborations, master inclus. Depuis le début, tu as su me faire confiance, tu m'as laissée mener ma propre barque tout en me guidant. Ce fut un plaisir de travailler avec toi, même si je redoutais et redouterai toujours la réception de tes corrections d'articles et de thèses !!! J'espère qu'on continuera à *boss*er ensemble. Merci Jean-Louis de nous avoir aiguillonnés tout le long de cette thèse par des remarques subtiles et des indications pertinentes et par ton humour... «so Paquette » !! Et merci à vous deux de m'avoir envoyée dans des congrès aux quatre bouts du monde, vous sacrifiant par la même occasion.

Merci à tout mon jury d'être (re)venu sur les terres auvergnates pour participer à ma soutenance de thèse. Anne-Magali, Emilie, Jean-Marc, Massimo, merci pour les discussions que nous avons pu avoir au LMV ou au cours de congrès. J'espère que beaucoup d'autres suivront. Christian, je ne doute pas qu'au milieu de tou(te)s ces monazitologues tu aies trouvé ta place !!

Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer au cours de cette thèse: Jacky Bouloton qui fut mon premier « chef » clermontois et me fit découvrir les joies des grenats façon Multispec; Philippe Boulvais qui m'initia aux isotopes de l'oxygène en m'accueillant à Rennes ; Pierre Gautier chasseur émérite de coquilles et erreurs en tout genre; Zlatka et Milena qui améliorèrent ma vision de la pétrologie métamorphique, et Ianko qui me fit apprécier la cuisine bulgare. Smail Mostefaoui et Remi Duhamel pour leur aide et patience à la NanoSIMS, même si cette dernière n'était pas toujours très motivée pour travailler.

Ce travail n'aurait pas non plus été ce qu'il est sans l'aide de Jean-Luc Devidal qui m'a beaucoup aidé à faire des analyses en trace sur monazite et s'est toujours débrouillé pour me



trouver un créneau microsonde. J'ai souvent eu l'impression de te poser des questions débiles, mais tu m'as toujours donnée des réponses. Merci également à Jean-Marc Hénot qui m'a aidée à chasser des monazites. Arme de prédilection: le MEB.

Je tiens également à remercier les chocolatiers Lindt et Poulain qui m'ont soutenue durant ces trois années de thèse. Mr Auguste Poulain, en tant que blésoise née à la fin des années 80, je n'ai connu que la vieille usine désaffectée et pleine de toiles d'araignée, mais jamais je ne l'oublierai, même quand je serai en territoire ennemie à me remplir le bide de chocolat. Au lait, évidemment.

Et maintenant, les thésards... aïe aïe aïe... opération délicate...

Je remercie tous mes camarades de thèse, qui sont très vite devenus beaucoup plus que des collègues : des amis avec qui j'ai partagé de très grands moments durant ces trois années de thèse. La barre est haute ! Je remercie tout d'abord celui qui m'a supportée – et que j'ai supporté – depuis le Master 1, Baptiste. Franchement, le master et la thèse sans toi, ça n'aurait pas été pareil. A quand le prochain mardi-ciné-pourri ? Asmaa et Manu, que de soirées épiques chez vous, que de parties de jeux endiablées, et surtout de discussions méta-scientifico-philosophiques. Puuuull uuuup !! Yannick et Oscar, je resterai à jamais très fière d'avoir contribué à votre sortie du placard à force de soirées au Still. Oscar, camarade de Mojito, ce fut un plaisir de faire ta connaissance pour de vrai, après t'avoir croisé pendant deux ans dans les couloirs du LMV sans jamais te parler. Yannick, tu as découvert mon secret : mon incapacité à dire des mots crus sans rigoler. Pour la peine tu me dois un paquet de Vico. Gabie, tu ne t'en souviens peut-être pas, mais un jour tu m'as acheté une tablette de chocolat comme j'aime alors que je n'allais pas bien. Ca m'a fait chaud au cœur. Gareth, tu devrais passer des castings pour devenir le 13ème (ou 14ème ??) docteur, je crois en toi. Engielle, je n'oublierai pas tes petits rires et gloussements qui sont devenus mythiques. Pierre continue ton élevage de renard et de phlogobite, je ne doute pas que tu aies de l'avenir. Julien...je ne pense pas que ta vocation de gendarme soit en accord avec tes coutumes alti-ligériennes... Il va falloir faire un choix. KK, Gauthier, vous êtes trop SCANDALEUX. Master LOL !!! KK, j'adore t'écouter parler, c'est toujours passionnant et tordant. Et merci pour cette soirée qui fut totalement scandaleuse. Max, on se retrouve sur Mars pour manger des boulets ? Manon, que la force des vitres soit avec toi... Elodie, cesse donc de fantasmer sur les bouclettes d'Oscar, ça devient gênant!! Nina, j'ai su que tu étais une vraie de vraie poudriste le jour où t'es venue au labo avec un pantalon rosé. Ce fut une révélation pour moi! Ma pauvre Angélie, je voulais faire de toi mon héritière, mais le destin (il s'appelle Audrey) en a choisi autrement.... Aude, ma co-bureau, on se recroisera peut-être au milieu des champs poitevins ! Marine, je suis sûre qu'on aurait pu faire de mirifiques battles de gâteaux. Coco et Juliette, ça fait quoi si on met de la silicone dans la presse multi-enclume ?? Un volcan mantellique ? Julien n°2, organisateur émérite de séjours à la Goldschmidt, arrête d'acheter des gâteaux et des bonbons.

C'est mal. Du coup j'te remercie pas... :p. Akhmad, t'es le troisième mousquetaire du bureau 32A! Merci Giacomo ou le yéti italien. Merci Lydie d'avoir été ma partenaire de TP et Marion pour ses « bonjour, ça va ? » remotivant en fin de thèse. Merci à tous les p'tits (et grands) nouveaux que je n'ai malheureusement pas bcp connu: Zoltan, Lola, Marina, Martina, Vincent, Baptiste...Je remercie également les « grands »: Hannika et Jonathan, Fanny, Julia, Noël, Seb, Mathieu (Fukushima te doit sa longue vie), Anne-Sophie, Anaïs, Biket, Kim, Celia, Giacomo, Aurélien d'avoir pimenté mes première et deuxième année de thèse. Désolée à tous ceux que j'ai oubliés. Merci également à Marie et Antoine d'être venus me soutenir au cours de cette folle journée du 13/12/13.

De manière globale je remercie TOUT le LMV (même les insectes ou les rats qui y trainent) pour cette superbe ambiance.

Je remercie bcp bcp le Zircafar qui a séjourné chez moi quelques mois. Malgré le carfanaüm qu'il y a introduit, il m'a évitée d'avoir le cafard, m'a défendue contre les attaques de fourmis géantes et de blattes des champs et m'a nourrie de tartes poireaux/saumon. J'attends avec impatience notre prochaine colocation. Où qu'elle soit.

Enfin, je tiens à remercier mes parents qui m'ont toujours laissé faire tout ce que je voulais (sauf manger des bonbons et du chocolat) et qui surtout m'ont toujours encouragé dans mes études, même quand je ne croyais pas en moi (ce qui est très récurrent) alors qu'eux si. Merci maman d'avoir toujours été là pour moi et de m'avoir si souvent remotivé... Merci papa de m'avoir fait réciter mes leçons jusqu'en terminal. Ca m'a un peu manqué une fois arrivée à la fac, mais je m'en suis quand même sortie...Merci à mon grand frère, car s'il ne m'avait pas forcé à ramasser des ammonites dans le Poitou, je ne me serais peut-être pas intéressée à la géologie.

*[Oups, je n'ai fait que trois pages. Conditions non remplies. Game over.]*



## Résumé

---

La richesse en Th et en U de la monazite en fait un excellent géochronomètre pour dater les roches magmatiques et métamorphiques de la croûte terrestre. Peu sensible à la diffusion du Pb dans sa structure cristalline, elle peut enregistrer des événements géologiques de haute température sans risque de remise à zéro de son géochronomètre. Réservoir principal des actinides et des lanthanides, elle participe à de nombreuses réactions minéralogiques, faisant aussi d'elle un très bon traceur pétrogénétique. Coupler sa chimie à son isotopie permet donc d'interpréter précisément la nature des processus géologiques dont elle enregistre l'âge.

L'étude de trois objets géologiques distincts a permis de montrer que la monazite est très sensible aux interactions avec les fluides. Ils vont induire sa dissolution partielle ou totale, suivie de la recristallisation de nouveaux grains. De multiples paramètres vont influencer son comportement face au fluide. Ainsi, à basse température (350°C - 450°C) dans un microgranite, un fluide riche en fluor et carbonates va favoriser la dissolution-précipitation de la monazite, alors qu'un fluide riche en éléments alcalins n'aura aucun effet sur elle. Par contre, à plus haute température (> 600°C) dans des roches métapélitiques, ce même fluide va induire sa dissolution-précipitation. En fonction de la mobilité du Pb, du Th et de l'U, le mécanisme de dissolution-précipitation peut avoir différents impacts sur le géochronomètre: ainsi, l'âge des grains recristallisés peut soit correspondre à l'âge du grain initial, soit dater l'interaction avec le fluide, soit n'avoir aucune signification géologique.

Les systèmes isotopiques U-Pb et Th-Pb peuvent également être affectés par l'incorporation de Pb commun dans la monazite lors de sa cristallisation (jusqu'à plusieurs centaines de ppm), ce qui va artificiellement vieillir les âges enregistrés.

L'ensemble de ces observations montre que l'âge enregistré par la monazite s'interprète au cas par cas. Dans l'avenir, l'optimisation de l'utilisation de la monazite comme géochronomètre doit passer par (1) une amélioration des techniques d'analyses (augmentation de la résolution spatiale pour résoudre des problèmes géologiques à l'échelle nanométrique, standardisation avec des monazites homogènes) et (2) un couplage de différents types d'analyses (chimie, datation, isotopes de l'oxygène). Ceci devrait permettre d'interpréter aux mieux les âges qu'elle enregistre.

Mots-clés: Monazite, Datation, LA-ICP-MS, Dissolution-précipitation, Pb commun.

# *Abstract*

---

Monazite is regarded as a robust geochronometer in magmatic and metamorphic crustal rocks because it contains high concentrations of Th, and to a lesser extent U. Insensitive to lead diffusion, it possibly records high temperature geological events without resetting. On the other hand, monazite strongly controls the lanthanide and actinide budget in the host-rock and is involved in numerous chemical reactions, which makes it a good petrogenetic tracer as well. Therefore, the coupling of age and chemical data in monazite allows an accurate interpretation of the geological event which is recorded by monazite crystallization.

However, monazite is very sensitive to interactions with fluids, which possibly result in its partial or complete dissolution, followed by recrystallization of new grains. The present study has shown that the behavior of monazite during fluid-rock interaction is controlled by several parameters: fluid and rock composition, ligands, pH and temperature. At low temperatures (350°C - 450°C) in a microgranite, monazite is easily disturbed by dissolution-precipitation in presence of F and CO<sub>2</sub> -rich fluid, while an alkali-bearing fluid has no effects on it. By contrast, at higher temperatures (> 600 ° C) in metapelitic rocks, the same alkali-bearing fluid induces dissolution-precipitation of monazite. The impact of this process on the geochronometer of depends on Pb, Th and U mobility in the fluid: as a result, the newly formed grained record either the same age as the initial crystal, the age of fluid/rock interaction, or an apparent age without any geological significance.

The U-Pb and Th-Pb isotopic systems in monazite can also be affected by the incorporation of common Pb during crystallization (up to several hundred ppm), then increasing artificially the recorded ages.

This work has demonstrated that the correct interpretation of the age data in monazite relies on a careful characterization of each geological example and cannot rely simply on commonly accepted paradigms. In the future, optimizing the use of monazite as geochronometer implies to (1) improve the analytical methods (increasing spatial resolution to solve geological problems at the nanometric scale, use of homogeneous monazites as standards) and (2) use a range of geochemical tools (major- and trace elements, U-Th-Pb dating, oxygen isotopes). This would help to better interpret the ages recorded by monazite.

*Keywords:* *Monazite, LA-ICP-MS dating, dissolution-precipitation, common lead.*

---

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

---

<b>Chapitre 1: La monazite géochronomètre et traceur pétrogénétique</b>	<b>5</b>
---	----------

---

1.1. Les géochronomètres en sciences de la Terre.	5
1.1.1. Principe de la radiochronologie. -----	6
1.1.2. Le choix du géochronomètre. -----	8
1.1.3. La notion de température de fermeture.-----	9
1.1.4. Le géochronomètre dans son contexte pétrologique.-----	11
1.2. La monazite, un traceur pétrogénétique.	12
1.2.1. Cristallographie.-----	12
1.2.2. Chimie des roches porteuses.-----	14
1.2.3. Domaine de stabilité de la monazite.-----	14
1.2.4. Zonations chimiques et isotopiques associées aux transferts d'éléments.-----	17
1.2.5. Dissolution-recristallisation en présence de fluide.-----	22
1.2.5.1. Le mécanisme de dissolution-recristallisation.-----	22
1.2.5.2. Les paramètres influençant le mécanisme de dissolution-recristallisation	23
1.2.6. Monazite et déformation.-----	28
1.3. Le chronomètre U-Th-Pb de la monazite.	29
1.3.1. Principe de datation par le géochronomètre U-Pb/Th-Pb.-----	29
1.3.2. Les diagrammes concordia, Tera-Wasserburg.-----	31
1.3.3. Pourquoi les monazites fournissent-elles parfois des âges discordants?-----	35
1.4. Pourquoi et comment étudier la monazite?	39
1.4.1. Les objets d'études.-----	40
1.4.2. La démarche scientifique.-----	42

<b>Chapitre 2: Datation au LA-ICP-MS et standardisation</b>	<b>45</b>
---	-----------

---

2.1. Les différentes méthodes de datation de la monazite.	45
2.1.1. ID-TIMS (Isotopic Dilution - Thermo Ionisation Mass Spectrometer).-----	46
2.1.2. TE-TIMS (Thermal Extraction - Thermo Ionisation Mass Spectrometer).-----	47
2.1.3. Sonde ionique.-----	48
2.1.4. Datation à la microsonde électronique.-----	50
2.1.5. LA-ICP-MS.-----	51
2.2. L'acquisition des données au LA-ICP-MS.	52
2.2.1. Fonctionnement du LA-ICP-MS.-----	52
2.2.2. Le biais de masse ou discrimination en masse.-----	54
2.2.3. Le fractionnement chimique ou inter-élémentaire au cours de l'ablation.-----	56
2.2.4. Les interférences de masse.-----	63
2.2.5. Déroulement d'une session d'analyse et traitement des données.-----	64

2.3. Les standards	66
2.3.1. Moacyr-----	66
2.3.2. Manangoutry-----	73
2.3.3. C83-32-----	76
2.3.4. Validité de l'utilisation des standards Moacyr, Manangoutry et C83-32-----	78
2.3.5. Autres standards-----	80

### **Chapitre 3: Influence de la composition chimique des fluides sur le comportement du géochronomètre monazite : exemple des monazites des microgranites du Velay.**

---

3.1. Etude de cas: les monazites du Velay	87
<i>"Disturbance versus preservation of U–Th–Pb ages in monazite during fluid–rock interaction: textural, chemical and isotopic in situ study in microgranites (Velay Dome, France)"</i>	
Abstract-----	88
Introduction-----	88
Geological setting-----	89
Samples description-----	91
The Montasset microgranite-----	91
Petrography-----	91
Mineral composition-----	92
The Charron microgranite-----	92
Petrography-----	92
Mineral composition-----	92
Textural and compositional characteristics of monazite-----	92
Textural characteristics of the monazite grains-----	92
Chemical composition of the Montasset monazite-----	94
Chemical composition of the Charron monazite-----	94
U-Th-Pb geochronology-----	96
U-Th-Pb results in the Montasset microgranite-----	96
U-Th-Pb results in the Charron microgranite-----	98
Oxygen isotope analyses-----	98
Discussion-----	100
Evidence of the fluid/monazite interaction via elements transfers-----	100
Fluid/rock interaction in the Charron and Montasset microgranites-----	100
Element mobility during the monazite alteration in the Montasset microgranite-----	101
Fluids characterisation-----	103
Conditions of the fluid/rock interaction-----	103
F-bearing fluid vs alkali- bearing fluid: impact on monazite alteration-----	104
Interpretation of the monazite U-Th-Pb ages-----	104
U-Th-Pb ages in the pristine monazites-----	104
Isotopic disturbance of altered monazites-----	106
Conclusions-----	106
References	107

3.2. Données complémentaires	110
3.2.1. L'incorporation du Pb commun dans la monazite-----	110
3.2.2. Implications sur l'âge enregistré par les monazites-----	112

## **Chapitre 4: Enregistrement d'évènements métamorphiques successifs et distincts par la monazite: exemples de monazites incluses dans des gneiss du Rhodope.**

**115**

---

4.1. Etude de cas: monazites du Rhodope	117
<i>"The record of distinct high-grade metamorphic events in monazite from garnet-kyanite metapelites of the Central Rhodope (Bulgaria, Greece): in situ dating and textural and chemical study"</i>	
Abstract-----	117
1.Introduction-----	119
2. Geological setting-----	120
2.1. The Rhodope Metamorphic Complex-----	120
2.2. Sampling area near Sidironero (northern Greece)-----	124
2.3. Sampling area near Chepelare (Bulgaria)-----	126
3. Samples description, mineralogy and petrography-----	127
3.1. Samples description-----	127
3.2. Petrography and mineralogy-----	129
4. Textural, chemical and isotopic characteristics of monazite-----	134
4.1. Textural characteristics of monazite-----	134
4.2. Chemical composition of monazite-----	137
4.3. LA-ICP-MS dating-----	144
4.3.1. The Sidironero samples-----	145
4.3.2. The Chepelare samples-----	148
5. Discussion-----	149
5.1. Two generations of metamorphic monazites-----	149
5.2. Syn-deformation fluid-assisted M2 monazite growth-----	151
5.2.1. Evidence for fluid-rock interaction during deformation-----	151
5.2.2. Monazite dissolution-precipitation creep-----	152
5.3. Element mobility during cenozoic fluid/rock interaction and Y, HREE source---	153
5.4. Implications for the behaviour of the monazite chronometer-----	154
5.4.1. Dissolution-précipitation rather than volume diffusion-----	154
5.4.2. Fluid composition and T° influence on monazite dissolution-precipitation	155
5.5. New geochronological data for the RMC-----	156
5.5.1. Mid-Cenozoic ages-----	156
5.5.2. Mid-Mesozoic ages-----	157
6. Conclusions-----	158
References-----	159
4.2. Datation et thermométrie sur rutile dans les métapélites à Grt-Ky.	166
4.2.1. Datation des rutiles.-----	166



4.2.2. Thermométrie sur rutiles.-----	170
4.3. Caractérisation de l'épisode de fusion partielle cénozoïque	173
4.3.1. P04-44: leucosome pegmatitique dans un gneiss mésocrate.-----	173
4.3.2. P10-8: leucosome recoupant les orthogneiss migmatitiques.-----	176
4.3.3. Discussion-----	181
<b>Chapitre 5: Mesure des éléments en trace par LA-ICP-MS et cartographie à la NanoSIMS : application aux monazites d'une enclave dans une andésite de Slovaquie.</b>	<b>185</b>
5.1. Mesure des éléments en trace par LA-ICP-MS	185
5.1.1. Pourquoi mesure les éléments en trace?-----	185
5.1.2. Techniques d'analyse des éléments en trace par LA-ICP-MS-----	186
5.2. La NanoSIMS	189
5.2.1. Applications en géosciences et plus particulièrement en géochronologie.-----	189
5.2.2. Pourquoi effectuer des cartographies chimiques à la NanoSIMS de monazite	191
5.2.3. Principe de fonctionnement de la NanoSIMS.-----	192
5.2.4. Acquisition des cartographies.-----	193
5.2.5. Acquisition des données quantifiées et calcul d'âges-----	196
5.3. Etude de cas: monazites de Slovaquie	197
<i>"NanoSIMS isotope and chemical mapping coupled to in situ U-Th-Pb dating and trace elements measurements of monazite from peraluminous xenolith in andesitic lava (Slovakia)."</i>	
Abstract-----	198
1. Introduction-----	199
2. Geological setting-----	201
3. Petrography and mineralogy of the samples-----	202
3.1. The andesitic lava-----	202
3.2. The garnet bearing Al-rich enclaves-----	203
3.2.1. Petrography-----	203
3.2.2. Origin and significance of the enclaves-----	205
3.2.3. Thermometamorphism: PT condition and mineralogical evidence-----	206
4. Analytical methods-----	207
4.1. EMP analyses-----	207
4.2. Trace elements measurements by LA-ICP-MS-----	207
4.3. LA-ICP-MS dating-----	208
4.4. NanoSIMS mapping-----	209
5. Textural and compositional characteristics of the monazite-----	210
5.1. M1 domain-----	210
5.2. M2 domain-----	214
5.3. M3 domain-----	215
6. U-Th-Pb dating-----	223

7. Discussion-----	225
7.1. Ages significance-----	225
7.2. Monazite chemical behaviour during xenolith enclosing-----	227
7.2.1. Elements transfers and mineralogical reactions-----	227
7.2.2. Dissolution/precipitation processes-----	229
7.2.3. Which fluid or liquid triggered these processes-----	229
7.3. Contributions of the NanoSIMS imaging to a better understanding of monazite	231
Conclusions-----	232
References-----	233
 5.4. Datation de régions d'intérêts dans la monazite	 238
 5.5. Quelques exemples supplémentaires de cartographies obtenues à la Nano-SIMS: monazites du Rhodope et Velay	 241
5.5.1. Exemple de zonation oscillatoire dans une monazite du Rhodope-----	241
5.5.2. Monazites du Velay.-----	242
 <b>Conclusions et perspectives</b>	 245
 <b>Bibliographie générale</b>	 259
 <b>Annexes</b>	 273



## *Introduction générale*

---

La monazite est un phosphate de Terres-Rares Légères (LREE,PO<sub>4</sub>) qui s'observe communément dans les roches magmatiques et métamorphiques de la croûte terrestre. Elle fut décrite pour la première fois en 1929, par Johann H. F. Breithaupt qui lui donna son nom d'après le mot grec *μονοζῶς*, qui signifie être seul, en référence à sa relative rareté. Il l'observa pour la première fois dans les granites de Miask en Sibérie.

L'intérêt des géologues pour la monazite a fortement augmenté au cours des trois dernières décennies, car sa richesse en Th, et en moindre proportion en U, en font un très bon géochronomètre pour dater les processus magmatiques et métamorphiques (Bingen et al., 1996). Longtemps considérée comme sensible aux processus de haute température – température de fermeture à ~ 600°C selon Copeland (1988), la monazite est souvent restée dans l'ombre du zircon. Pourtant, au cours de ces dix dernières années, un certain nombre d'études ont montré que la monazite n'est pas sensible à la métamictisation (Meldrum, 1997; Seydoux-Guillaume et al., 2002), et que sa richesse en Th permet l'utilisation d'un troisième système isotopique pour la datation (i.e. le système <sup>208</sup>Pb/<sup>232</sup>Th). Elle incorpore peu ou pas de Pb commun au moment de sa cristallisation, n'est pas ou peu sensible à la diffusion du Pb (Cherniak et al., 2004; Gardès et al., 2006), et présente des zonations chimiques et isotopiques indiquant qu'elle peut enregistrer différents événements géologiques successifs dans un seul grain.

La monazite est également très sensible à son environnement: sa composition chimique reflète les variations dans les paramètres physico-chimiques affectant la roche qui la contient. Ceci fait de la monazite un bon traceur pétrogénétique, utile pour reconstruire les chemins PTt suivis par les roches métamorphiques (Franz et al., 1996; Pyle and Spear, 2003; Gibson et al., 2004; Finger et al., 2007).

Le regain d'intérêt dont fait l'objet la monazite ces dernières années, n'est pas uniquement scientifique, mais également économique. En effet, dans les roches crustales, 70 à 95% des lanthanides et actinides sont contenus dans les minéraux accessoires (Bea, 1996). Parmi eux, la monazite est l'un des réservoirs principaux des LREE, de l'Y, du Th et de l'U (Smith et al., 1999). La dissolution-recristallisation de ces minéraux en présence de fluide est à l'origine de minéralisations notamment en Th, U et REE qui sont actuellement l'objet d'une cible économique majeure dans l'exploitation des ressources naturelles mondiales. Enfin, la monazite a également été fortement étudiée comme possible matrice de stockage des déchets radioactifs (Ewing et al., 1995 ; Poitrasson et al., 1996; Weber et al., 1998 ; Seydoux-Guillaume et al., 2002).

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire se concentre plus spécifiquement sur l'utilisation de la monazite comme géochronomètre et traceur pétrogénétique pour dater des événements géologiques. Pour que son utilisation soit optimale et que les âges enregistrés puissent être interprétés, il est indispensable que la monazite soit étudiée dans son environnement minéralogique afin d'identifier les réactions minéralogiques, et en conséquence les processus géologiques, auxquels elle a participé. Le développement des techniques in-situ et ponctuelle (microsonde électronique, ablation laser, sonde ionique) a rendu possible l'étude de la monazite directement en lame-mince, c'est-à-dire dans son contexte pétrologique. Mieux encore, les analyses à petite échelle ( $<10\mu\text{m}$ ) permettent de distinguer les différents domaines chimiques et isotopiques composant la monazite et correspondant souvent à des événements géologiques distincts. Mais si l'étude de la monazite n'est pas intégrée dans son contexte pétrologique, l'interprétation des âges risque d'être erronée et peut avoir des répercussions importantes sur la description des grandes structures géologiques. Les mauvaises interprétations sont d'autant plus courantes que le comportement chimique et isotopique de la monazite est loin d'être parfaitement compris sur tout le panel

des contextes géologiques pouvant exister. Ainsi, à chaque composition chimique de la monazite ne correspondent pas forcément des conditions PT spécifiques, d'autres paramètres pouvant entrer en jeu tels que la composition minéralogique de la roche ou bien même la présence de fluide. Il a ainsi été montré par de nombreuses études sur des échantillons naturels ou expérimentaux (Teufel and Heinrich, 1997; Catlos et al., 2000 ; Seydoux-Guillaume et al., 2002 ; Harlov et al., 2007; Williams et al., 2010, Harlov et al. 2010) que la monazite peut être facilement déstabilisée chimiquement et isotopiquement par dissolution-précipitation en présence de fluides, et ce même à basse température. Les conséquences de ce mécanisme sur le géochronomètre – remise à zéro partielle ou totale – vont dépendre de nombreux paramètres (composition du fluide et de la roche, pH, ligand, température...) dont les effets combinés ne sont encore pas tous compris. Par ailleurs, le domaine de stabilité de la monazite n'est pas encore bien connu, notamment lors du métamorphisme de haute pression (HP) ou ultra haute pression (UHP). Ceci rend l'interprétation des âges enregistrés par la monazite difficile.

Cette thèse propose d'étudier la monazite dans trois contextes géologiques différents: à basse température en présence de fluides (Chapitre 3.), à haute température au cours d'un cycle polymétamorphique (Chapitre 4.) et à très haute température au cours de l'incorporation d'un xénolite dans une lave andésitique (Chapitre 5.). Pour cela, des techniques d'analyses ponctuelles et in-situ ont été utilisées afin de mener l'étude au plus proches du contexte pétrologique. Plus spécifiquement, les datations ont été effectuées par LA-ICP-MS, une méthode de plus en plus utilisée en géochronologie car alliant rapidité, bonne résolution spatiale, précision et faible coût. L'étude de ces exemples nous amènera à discuter des effets du processus de dissolution-précipitation sur le comportement chimique et isotopique de la monazite, de sa capacité à incorporer du Pb commun dans sa structure cristallin, de l'avenir de

la datation sur monazite qui se situe certainement dans l'utilisation de meilleurs standards, et dans une amélioration de la précision spatiale des différentes techniques d'analyse.

- Dans le chapitre 1, une revue du comportement de la monazite en tant que géochronomètre et traceur pétrogénétique est faite, afin de mettre en évidence ses avantages et ses limites.
- Le chapitre 2 a pour but de présenter les méthodes de datation U-Th-Pb sur la monazite, et plus particulièrement la datation par spectromètre de masse à torche plasma couplé à un système d'ablation laser (LA-ICP-MS) qui fut utilisée au cours de cette thèse. Enfin, une revue des caractéristiques chimiques et isotopiques des différents standards naturels utilisés pour la datation est faite.
- Le chapitre 3 présente l'impact de la composition du fluide sur la chimie et la datation de la monazite lors de processus de dissolution-recristallisation. Les monazites de deux microgranites (Massif du Velay, Massif central français), ayant respectivement réagi avec un fluide fluoré et carbonaté et un fluide riche en alcalin, sont étudiés.
- Le chapitre 4 s'intéresse aux monazites de micaschistes (Rhodope Central, Grèce, Bulgarie) ayant expérimenté une évolution polymétamorphique. Ce chapitre montre par quels mécanismes la monazite peut enregistrer indirectement l'âge de deux épisodes de fusion partielle et de déformation régional.
- Le chapitre 5 présente l'intérêt de deux outils pour l'analyse de la monazite : la mesure d'éléments en trace par LA-ICP-MS et la cartographie élémentaire par NanoSIMS. Les avantages et inconvénients de ces techniques sont mis en exergue à travers l'étude de monazites ayant enregistré l'incorporation d'un xénolite dans une lave andésitique (Bréziny en Slovaquie).

## *Chapitre 1 :*

---

# ***La monazite, traceur pétrogénétique et géochronomètre.***

Ce chapitre a pour but de définir ce qu'est un géochronomètre de manière générale (§1.1.), puis de montrer que la monazite est à la fois un bon traceur pétrogénétique (§1.2.) et un robuste géochronomètre (§1.3.).

### **1.1. Généralités sur les géochronomètres en sciences de la Terre.**

Connaitre de manière absolue (c'est à dire chiffrée) l'âge des processus géologiques a permis de grandes avancées en termes de compréhension des processus géodynamiques affectant le globe terrestre. La découverte de la radioactivité par Becquerel en 1896 et sa première utilisation comme chronomètre par Rutherford en 1906 ont permis l'essor de la géochronologie. Le premier grand résultat fut l'estimation de l'âge de la Terre à 1600 – 3000 Ma par Arthur Holmes en 1927, qui fut ensuite révisée à  $4550 \pm 70$  Ma par Claire Patterson au milieu des années cinquante. Auparavant la datation géologique était purement relative: sur la base de plusieurs grands principes (principe de superposition, de recoupement, de continuité, d'inclusions) la géochronologie se limitait à déterminer l'ordre de mise en place de structures géologiques tels que des strates sédimentaires, des coulées de laves, des plutons granitiques, ou encore des surfaces d'érosion. A cela s'ajoutait le principe d'identité paléontologique permettant de relier différents évènements à travers toute la surface terrestre. Ces méthodes sont encore très utiles, mais ne permettent pas de fixer l'âge absolu d'évènements géologiques ni de calculer précisément leurs durées ou leurs vitesses. Aujourd'hui, la radiochronologie permet de fournir des âges chiffrés, via l'analyse de multiples géochronomètres (minéral ou



roche porteur d'éléments radioactifs). Plus encore, elle permet de retracer dans le temps les différentes étapes de l'histoire d'une roche impliquée dans des processus géodynamiques.

Les sous-sections ci-dessous ont pour but de présenter le principe de la radiochronologie et son application en géologie.

### 1.1.1. Principe de la radiochronologie

La radioactivité est la capacité naturelle de certains noyaux atomiques à émettre de façon spontanée un rayonnement afin d'atteindre la stabilité nucléaire. Cette émission de rayonnement s'accompagne de la désintégration du noyau atomique, dit radioactif, qui se désintègre pour donner un nouveau noyau atomique stable, dit radiogénique. On parle de couple isotopique père/fils (isotope radioactif/isotope radiogénique). Ce couple est caractérisé par sa période radioactive  $T$  (ou demi-vie,  $t_{1/2}$ ): elle correspond au temps nécessaire pour que la teneur en isotope père initiale soit divisée par deux (Figure 1-1). On en déduit  $\lambda$ , la constante de décroissance radioactive, qui équivaut à  $\lambda = \ln 2/T$ .

La désintégration de l'isotope père est décrite par l'équation de désintégration suivante:

$$P = P_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

avec  $P$  = la teneur actuelle en isotope père mesurée

$P_0$  = la teneur initiale en isotope père

$t$  = le temps écoulé

$\lambda$  = la constance de décroissance radioactive qui est spécifique à chaque isotope radioactif.

$$\text{Sachant que } P + F = P_0 + F_0 \quad (2)$$

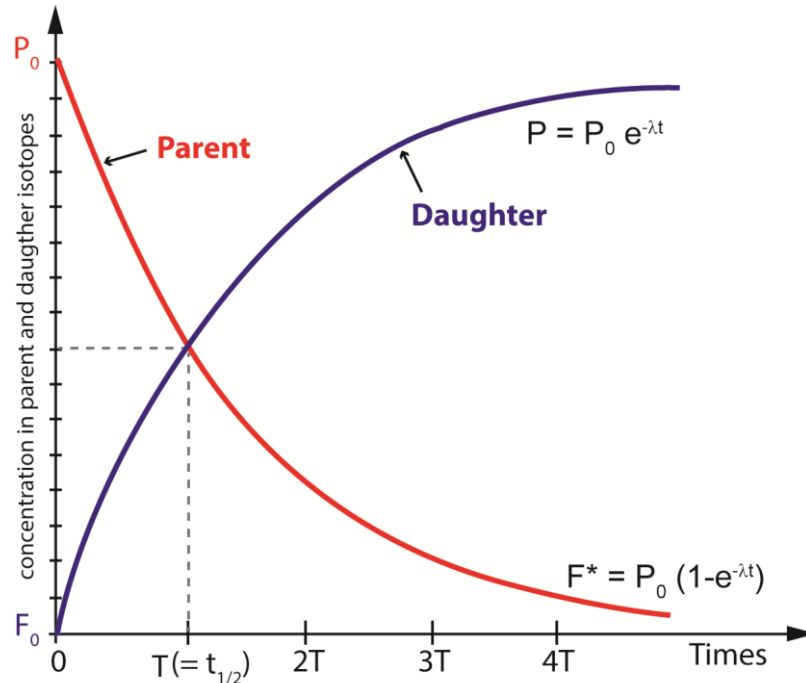
$$\text{on a: } F = P_0 + P (e^{\lambda t} - 1) \quad (3)$$

avec  $F_0$  = la teneur initiale en isotope fils

$F$  = la teneur actuelle en isotope fils

Si on considère que la teneur en isotope fils initiale est nulle, on obtient :

$$F = P(e^{\lambda t} - 1) \quad (4)$$



**Figure 1-1 :** Courbes représentant l'évolution de la quantité d'élément père (en rouge) et d'élément fils (en bleu) au cours du temps.  $P_0$  et  $F_0$  correspondent respectivement à la teneur initiale en élément père et fils. A l'instant  $T = t_{1/2}$ , la moitié de la quantité initiale d'éléments pères a été désintégrée en éléments fils: c'est le temps de demi-vie de l'isotope père radioactif.

Il en découle que la quantité d'isotope fils se formant aux dépens de l'isotope père est uniquement fonction du temps écoulé. Aucun autre paramètre (pression, température) n'entre en jeu. Il suffit donc de connaître la teneur en élément père et en élément fils, pour déterminer l'âge  $t_0$ , c'est-à-dire l'âge de mise en route du chronomètre. En géologie, la datation s'effectue via l'utilisation d'un minéral (parfois même une roche dans sa globalité) qui a incorporé lors de sa cristallisation des éléments radioactifs qui vont se désintégrer en éléments radiogéniques. Cet ensemble, minéral hôte + couple isotopique est appelé géochronomètre.

La mesure des isotopes radioactifs et des isotopes radiogéniques par un spectromètre de masse permet théoriquement, en appliquant la loi de décroissance radioactive, de dater l'âge d'incorporation des éléments radioactifs dans le minéral-hôte et donc sa cristallisation. Toutefois, ceci implique que le minéral-hôte soit un système clos que les isotopes ne peuvent quitter. Si ce n'est pas le cas, la loi de décroissance radioactive ne peut être appliquée, le rapport père/fils étant faussé. Il faudra attendre la fermeture du système pour que le chronomètre soit enclenché.

### **1.1.2. Le choix du géochronomètre.**

Différents géochronomètres sont utilisés pour dater les processus géologiques ( $^{207}\text{Pb}$ - $^{235}\text{U}$  et  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$  dans le zircon et le rutile, auxquels s'ajoute  $^{208}\text{Pb}$ - $^{232}\text{Th}$  dans la monazite, l'allanite et le sphène;  $^{40}\text{K}$ - $^{40}\text{Ar}$  dans les micas;  $^{87}\text{Rb}$ - $^{87}\text{Sr}$  dans les micas et les feldspaths;  $^{147}\text{Sm}$ - $^{143}\text{Nd}$  et  $^{176}\text{Lu}$ - $^{176}\text{Hf}$  dans les grenats, pyroxènes...). Le choix du géochronomètre repose sur deux critères importants: (1) l'âge a priori de l'objet; (2) le processus géologique que l'on souhaite dater.

(1) Pour chaque couple isotopique, la désintégration de l'isotope père en fils n'est pas toujours directe mais peut s'effectuer via une chaîne de désintégration radioactive composée d'isotopes radioactifs intermédiaires. Pour que le chronomètre puisse être utilisé correctement, l'équilibre séculaire doit être atteint. Ceci signifie que le taux de production des isotopes intermédiaires doit être égal à leur taux de désintégration. C'est le cas lorsque le temps écoulé, c'est-à-dire l'âge du géochronomètre, est supérieur à dix fois la période de l'isotope intermédiaire ayant la plus longue période.

Par ailleurs, l'âge mesuré doit être inférieur à dix fois le temps de demi-vie de l'isotope radioactif utilisé pour qu'il soit significatif. En dessous, la teneur en élément père est trop faible pour que la mesure soit juste. Par exemple, le  $^{14}\text{C}$ , présent dans les composés

organiques, a un  $t_{1/2}$  de  $5734 \pm 40$  a, en conséquence, il ne peut pas être employé pour dater les événements préhistoriques plus vieux que  $10 \times 5734 = 57340$  a. Au contraire, le  $^{232}\text{Th}$ , que l'on retrouve dans des minéraux tels que la monazite, présente un  $t_{1/2}$  de 14 Ga: il peut donc être utilisé pour dater des événements potentiellement plus vieux que l'âge de la Terre. Par contre, il ne permet pas de dater des événements plus jeunes que le million d'années: la quantité d'éléments fils formés en ce laps de temps est en effet trop faible pour être correctement mesurée.

(2) Le choix du géochronomètre repose également sur la nature du processus que l'on souhaite dater: cristallisation d'une roche, refroidissement, déformation, métamorphisme prograde ou rétrograde, interaction avec un fluide...? Tous les géochronomètres n'enregistrent pas les mêmes processus géologiques du fait de leur capacité à interagir avec leur environnement. Par exemple, pour dater le pic de température d'une roche métamorphique impliquée dans un cycle orogénique, on favorisera les géochronomètres utilisant les couples isotopiques U-Pb tel que le zircon, car ceux-ci tendent à cristalliser à HT et sont donc présents précocement dans la roche.

### **1.1.3. La notion de température de fermeture**

On a longtemps considéré que l'ouverture et la fermeture du géochronomètre étaient fonction de la température. Ainsi Dodson (1973) a défini la notion de température « de blocage » ou « de fermeture » qui correspond à la température à partir de laquelle les isotopes fils (ou pères) ne diffusent plus (ou très lentement) à travers la structure cristalline du système. En d'autres termes, c'est la température au-dessus de laquelle les isotopes sont mobiles et peuvent quitter le système, et en dessous de laquelle, ils sont immobiles et s'accumulent dans le minéral hôte. Certains minéraux sont ainsi caractérisés, pour un système isotopique donné, par une température de fermeture plus basse que leur température de

cristallisation: on parle alors plus spécifiquement de thermochronomètre (K-Ar dans la biotite).

Bien qu'elle soit souvent utilisée pour interpréter les âges, la notion de température de fermeture doit pourtant être considérée avec précaution. En effet, la température n'est pas le seul paramètre à influencer la fermeture ou l'ouverture des systèmes isotopiques. Villa (1998) montre que la recristallisation en présence de fluide ou au cours de la déformation est un processus plus efficace que la diffusion volumique pour permettre la mobilité des isotopes radioactifs et radiogéniques à travers le réseau cristallin du géochronomètre et ainsi favoriser l'ouverture du système et sa remise à zéro. Chopin et Maluski (1980) ont montré que des phengites provenant d'un même secteur dans le Grand Paradis ont enregistré différents âges K-Ar s'échelonnant entre 40 et 70 Ma, suggérant que le système isotopique de certaines avait été ouvert et d'autres pas, à des conditions PT identiques et pour une température supérieure ( $> 450^{\circ}\text{C}$ ) à celle communément admise pour la fermeture du géochronomètre K-Ar dans le micas blanc (environs  $350^{\circ}$  d'après Purdy et Jäger, 1976). Ils en déduisent que la température n'est pas le seul facteur jouant sur le géochronomètre, mais que les transferts chimiques, et en conséquence isotopique, ont un plus fort impact.

Enfin, l'étude d'échantillons naturels dans lesquels des géochronomètres différents (des systèmes isotopiques différents dans un même minéral ou des systèmes isotopiques identiques dans des minéraux différents) ont été utilisés, montrent souvent l'incohérence de l'utilisation sans précaution de la notion de température de fermeture. Il est fréquent de constater que des géochronomètres ayant des températures de fermeture estimées différentes donnent des âges identiques (ou inversement) dans certaines conditions.

Comme nous le verrons plus en détail dans les paragraphes §1.2 et §1.3, la monazite est un très bon exemple de géochronomètre dont le système isotopique est insensible à la température, mais très facilement affectée par les interactions fluide-roche et la déformation.

#### **1.1.4. Le géochronomètre dans son contexte pétrologique.**

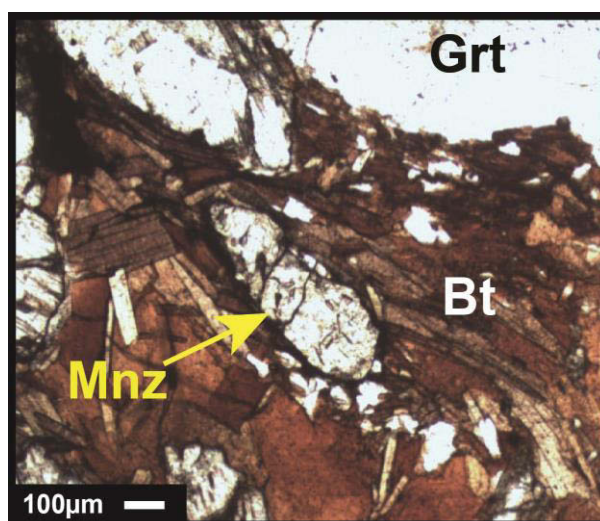
Le développement de techniques d'analyses de plus en plus performantes permet l'obtention d'âges de plus en plus précis, mais dont l'interprétation géologique n'est pas toujours facile. Comme indiqué précédemment, le comportement chimique et isotopique des géochronomètres dépend de nombreux paramètres (présence de fluides, déformation, composition chimique de la roche...) qui doivent être parfaitement contraints pour que les âges enregistrés soient correctement interprétés. Par exemple, la monazite est très sensible aux fluides (Poitrasson et al., 1996; Seydoux-Guillaume et al., 2002, chapitre 3, 4 et 5 de cette thèse...), et à la déformation (Warwzenitz et al., 2012, chapitre 4 de cette thèse) qui peuvent la perturber isotopiquement ou au contraire favoriser la croissance d'une nouvelle génération. Les âges mesurés sur de telles monazites doivent donc être considérés avec précaution car ils peuvent n'avoir aucune signification géologique. Leur interprétation va alors reposer sur une étude pétrologique et géochimique rigoureuse.

Par ailleurs, les minéraux accessoires radioactifs sont très souvent sensibles aux transferts d'éléments entre les phases constituant la roche qui les contient. C'est pourquoi, étudier leurs relations pétrographiques et géochimiques avec leur roche hôte, permet de déterminer dans quelles conditions ils se sont formés et/ou ont pu être déstabilisés, et ainsi de mieux comprendre les âges enregistrés. L'enjeu majeur de la géochronologie est donc de relier les âges à des processus géologiques particuliers.

Dans ce contexte, la monazite apparaît comme un géochronomètre très complet. En effet, du fait de sa richesse en lanthanide et actinide qui l'a fait participer fortement aux réactions minéralogiques affectant la roche, elle permet de relier les âges qu'elle enregistre à des événements géologiques précis. Les paragraphes suivants ont pour but de montrer en quoi la monazite est un excellent traceur pétrogénétique (§1.2.) couplé à un robuste géochronomètre (§1.3.).

## 1.2. La monazite, un traceur pétrogénétique

La monazite est un phosphate de Terres Rares Légères (Th, U, Ca, Y, Si, LREEPO<sub>4</sub>) que l'on retrouve abondamment dans une majorité de roches magmatiques et métamorphiques crustales (Figure 1-2). Bien que ce soit un minéral accessoire, elle est le réservoir principal en lanthanides et actinides des roches crustales (Bea et al., 1996) ce qui lui permet de contrôler leur budget et de participer à de nombreuses réactions minéralogiques mettant en jeu les phases minérales accessoires et majeures de la roche. Elle est en conséquence un excellent traceur pétrogénétique. C'est cet aspect de la monazite qui sera présenté dans ce sous-chapitre.

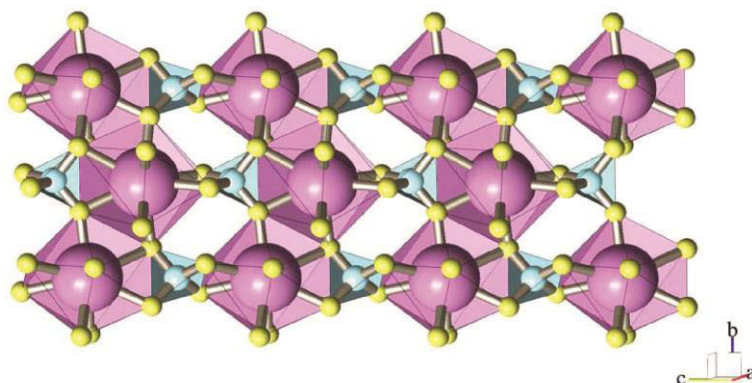


**Figure 1-2:** Monazite de 500µm de longueur dans un micaschiste du Rhodope observée en lumière polarisée en lame-mince – extrait de Didier et al., in prep.

### 1.2.1. Cristallographie

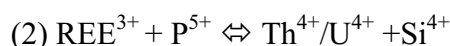
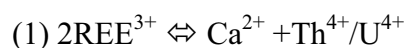
La monazite a une structure monoclinique, caractérisée par deux types de sites cristallographiques présents en quantité égale (Figure 1-3): des tétraèdres et des nonaèdres dans lesquels se situent respectivement le phosphore et les LREE (Ni et al, 1995). Toutefois, dans les monazites naturelles, ces derniers peuvent être en partie substitués par les HREE et

le Sr (quelques dizaines à centaines de ppm), le Ca, le Si, l'Y, l'U (quelques wt.%), mais aussi le Th qui peut atteindre des teneurs de l'ordre de la dizaine de wt.%.



**Figure 1-3:** Figure schématique de la structure monoclinique de la monazite. Les nœuds en rose sont le siège des LREE tandis que les tétraèdres en bleu sont le siège du phosphore (extrait de Gardès, 2006).

Les substitutions à l'origine de ces variations de compositions peuvent impliquer le remplacement d'une REE (ou Y) par une autre qu'elle soit légère ou lourde. Toutefois, l'incorporation de HREE n'excède pas quelques ppm du fait de la large taille du site nonaédrique. La substitution peut également se faire par le remplacement des REEs et du phosphore par d'autres espèces atomiques comme ce peut être le cas pour les substitutions brabantite et huttonite. Ainsi, la substitution brabantite (1) implique le remplacement dans un site nonaédrique de deux Terres-Rares par du Ca et du Th tandis que la substitution huttonite (2) implique quant à elle, le remplacement du P par le Si dans un site tétraédrique et d'une REE par le Th ou l'U dans un site nonaédrique.



La monazite naturelle correspond donc à une solution solide entre 3 pôles purs: la monazite s.s. ( $\text{LREEPO}_4$ ), la brabantite ( $\text{Ca,Th}(\text{PO}_4)_2$ ) et l'huttonite (ou chéralite,  $2\text{ThSiO}_4$ ) (Spear and Pyle, 2002).



### **1.2.2. Chimie des roches hôtes.**

La monazite est un minéral relativement ubiquiste que l'on observe à la fois dans les roches crustales sédimentaires, métamorphiques, magmatiques et d'origine hydrothermale, caractérisées par une activité en Ca faible. Elle permet donc de résoudre de nombreux problèmes géologiques affectant la lithosphère. On la retrouve dans la plus part des roches métamorphiques pélitiques mais beaucoup plus rarement dans les roches d'origine mafique. En contexte magmatique, la monazite cristallise dans les roches peralumineuses – diorite, granites de type S à biotites ou à 2 micas et pegmatites - mais ne s'observe que très rarement dans les roches per-alcalines et méta-alumineuses, sauf dans les carbonatites où elle tend à être appauvrie en Th et enrichie en HREE (Kim et al., 2005). La rareté de la monazite dans ces roches s'explique par la forte activité du Ca et de l'eau qui favorisent la cristallisation d'allanite plutôt que de monazite (Berger et al., 2009). Ceci explique que la monazite soit la phase porteuse des REE dans les granites de type S (Ca/Al faible) alors que c'est l'allanite dans les granites de type I (Ca/Al élevé).

### **1.2.3. Domaine de stabilité de la monazite.**

Dans les conditions de la diagenèse, la plus part des monazites observées sont détritiques (Suzuki et al., 1994; Rubatto et al., 2001; Krenn et al., 2008; Cottle et al., 2012). Toutefois, Evans et Zalasiewicz (1996), Evans et al. (2002) et Wing et al. (2003) reportent la cristallisation de monazite diagénétique à très basse température (300°C) sur des nucléi de monazites détritiques.

En contexte métamorphique, la monazite s'observe couramment dans les roches pélitiques du faciès schiste vert (Townsend et al., 2000; Catlos et al., 2002; Rasmussen et al., 2007; Bollinger et Janots, 2006; Krenn and Finger, 2007), amphibolite (Bingen et al., 1996) et granulite (Smith and Barreiro, 1990; Bingen et al., 1996). Elle possède de nombreuses phases

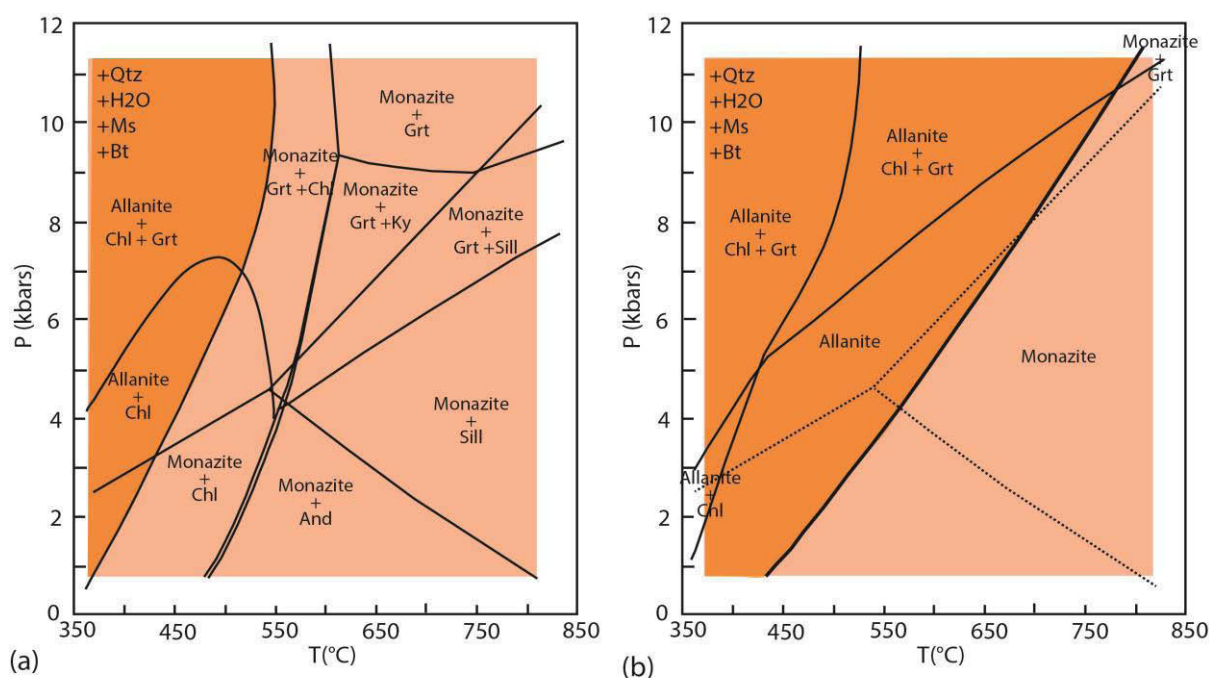
précurseurs qui sont riches en LREE et/ou phosphore: l'allanite  $\text{Ca(REE)(Ti, Al, Fe)SiO}_4$  (O, OH, F) (Catlos et al., 2002; Spear and Pyle, 2002; Wing et al., 2003; Janots et al., 2008), l'apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  (Harlov et al., 2005; Finger and Krenn, 2007), le xénotime (Spear and Pyle, 2002), la bastnaesite  $\text{REE}(\text{CO}_3)\text{F}$  (Berger et al., 2008), la synchysite  $\text{Ca}(\text{Ce,La})(\text{CO}_3)_2\text{F}$  (Förster et al., 2000), le rhabdophane  $(\text{Ce,La})\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O})$  (Berger et al., 2008). Un grand nombre d'études a porté sur les transitions de phases entre la monazite et l'allanite. Ainsi, l'étude de Janots et al., (2008) suit l'évolution prograde de roches pélitiques contenant des phases porteuses de REE et met en évidence que vers 450°C la monazite se déstabilise en allanite, puis recristallise à nouveau vers 560-610°C aux dépens de l'allanite. De même, Bingen et al. (1996) documentent la déstabilisation prograde et progressive de l'allanite en monazite en présence d'apatite (dans les conditions du faciès amphibolite supérieur jusqu'au faciès granulite). Bollinger et Janots (2006), Krenn and Finger (2007) montrent qu'au cours de l'évolution rétrograde d'une roche, la monazite peut recristalliser aux dépens de l'allanite dans le faciès schiste vert. De même Finger et al. (1998) indiquent que dans ce même faciès, en présence de fluide, la monazite peut se déstabiliser en apatite, allanite et épidote. Il ressort de l'ensemble de ces études que la monazite est visiblement stable à basse et haute température, mais se déstabilise en allanite dans les conditions du faciès amphibolite.

Toutefois, les conditions de pression et température ne sont pas les seuls paramètres à contraindre la stabilité de la monazite. En effet, Spear et Pyle (2002) and Spear et al. (2009) soulignent que la cristallisation d'allanite aux dépens de la monazite est fortement conditionnée par la teneur en Al et Ca de la roche: un rapport Ca/Al faible favorisera la cristallisation de monazite aux dépens de l'allanite, alors qu'un rapport élevé aura l'effet inverse. Spear (2010) a réalisé des estimations thermodynamiques (Figure 1-4) pour contraindre les conditions PT de la transition allanite/monazite dans une métapélite et montre l'influence de la teneur en Ca de la roche: pour les systèmes CFASHPC et

MnNCKFMASHPCe dans un assemblage présentant la composition chimique d'une métapelite de type Shaw (1956 ; CaO: 2.17 wt.% ; Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.05 wt.%) la transition allanite/monazite a lieu à 525°- 600°C (dans le facies amphibolite) ce qui est cohérent avec les études naturelles. Par contre si la roche contient deux fois plus de Ca, la transition se décale fortement vers les hautes températures. De même, cette étude met en évidence qu'une augmentation de la teneur en Al, abaisse la température de transition.

La stabilité de la monazite à très haute température (anatexie) a également été étudiée en détails. Ainsi, Rapps and Watson (1986) ont montré que la monazite était soluble dans les liquides peralumineux en présence de fluides. Toutefois, cette solubilité est particulièrement faible: un grain de 50 µm plongé pendant plusieurs millions d'années dans un liquide silicaté contenant 4 à 8 Wt% d'eau et à une température de 700°C ne parviendra pas à se dissoudre complètement. La monazite est donc capable de résister aux conditions de l'anatexie, ce qui explique que des grains hérités sont couramment retrouvés dans les granites ou les pegmatites.

Le comportement de la monazite à haute pression (faciès schiste bleu et éclogite) et ultra-haute pression est beaucoup moins documenté. On notera les études de Finger et Krenn (2004), Janots et al., (2006), Krenn et Finger (2007) et qui ont découvert des monazites de HP se caractérisant par une teneur très élevée en Sr (jusqu'à 2%). Terry et al. (2000) mettent en évidence la cristallisation de monazite à UHP non affectée par une déstabilisation rétrograde car blindée dans des grenats (18 kbars). Il serait nécessaire dans l'avenir d'étudier plus amplement le comportement de la monazite (domaine de stabilité, relations de phases plus spécifiquement avec l'allanite) à HP et UHP dans des échantillons naturels afin de mieux interpréter les âges qu'elle enregistre.



**Figure 1-4:** Les deux pseudo-sections (système MnNCKFMASHPCe) permettent de mettre en évidence l'influence de la composition de la roche sur la transition prograde entre l'allanite et la monazite dans un assemblage métapélitique. (a) Assemblage de type Shaw (1956 ; CaO: 2.17 wt.% ; Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.05 wt.%) la transition allanite/monazite a lieu à 525°C pour une pression de 8kbars. (b) Assemblage similaire mais avec une teneur en Ca doublée. Extrait de Spear et al. (2010).

#### 1.2.4. Zonations chimiques et isotopiques associées aux transferts d'éléments.

La monazite peut présenter à l'intérieur d'un seul grain des zonations chimiques reflétant des variations de concentration en Th, Ca, Y, et REE, s'effectuant selon les transitions brabantite et huttonite décrites précédemment. Ces variations chimiques reflètent les changements successifs des conditions pression/température/fluide/déformation affectant la roche. Elles peuvent être associées ou non à des variations isotopiques (Zhu and O'nions, 1999). Les images en électrons rétrodiffusés (BSE pour Back Scattered Electron) réalisées au MEB permettent d'identifier ces zonations. Cependant cette méthode fait surtout ressortir les variations chimiques des éléments les plus abondants et ayant des numéros atomiques très élevés, tel que le Th (Z=90), et cache les éléments plus pauvres et au numéro atomique bas,

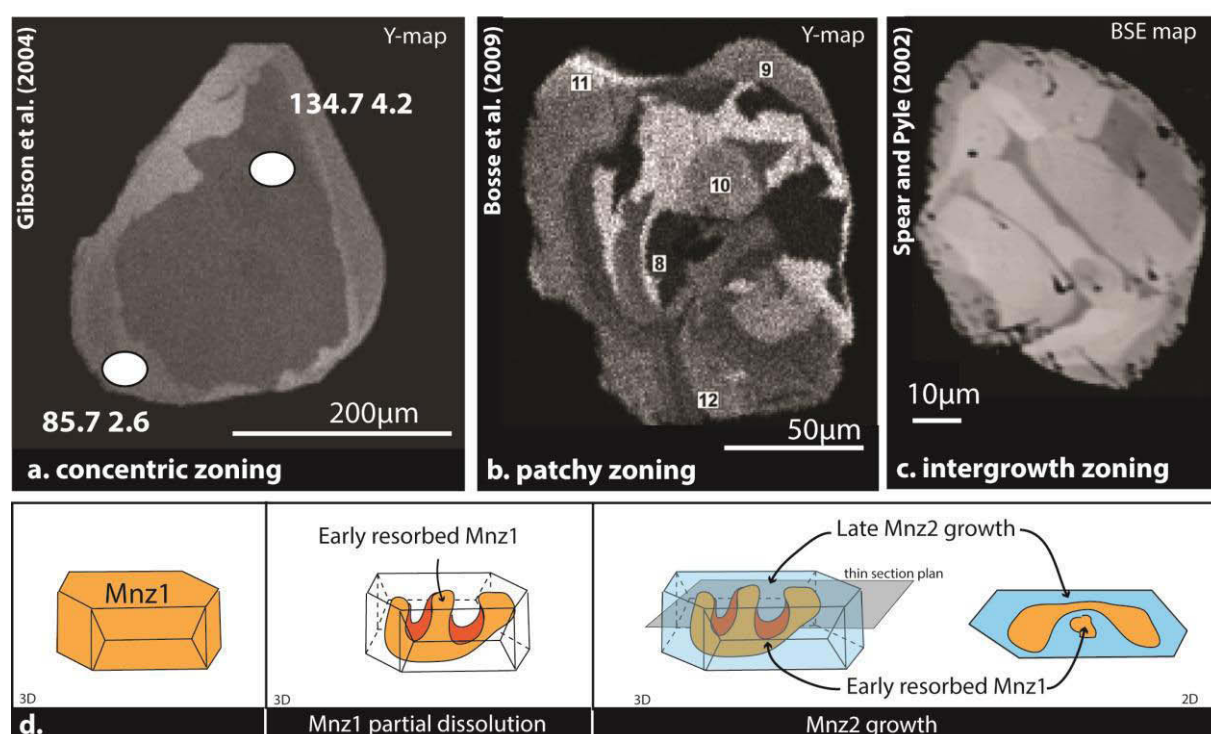
comme le Ca ou l'Y (Gibson et al., 2004). C'est pourquoi il est nécessaire d'effectuer en plus des images BSE, des cartographies chimiques (Th, Y, Ca et une REE tels que le La ou le Ce).

Les monazites magmatiques présentent régulièrement des zonations concentriques relativement simples reflétant l'évolution de la composition du liquide magmatique durant sa cristallisation (Williams et al., 2007). Les monazites métamorphiques, quant à elles, présentent un panel très varié et complexe de zonations chimiques et isotopiques, qui peuvent résulter par exemple de surcroissance métamorphique sur un nucleus magmatique (Figure 1-5abc), ou encore de la croissance de multiples domaines métamorphiques se recoupant les uns les autres. Ces zonations complexes sont couramment appelées « patchy zoning » (Figure 1-5b), « intergrowth zoning » (Spear and Pyle, 2002, Figure 1-5c), ou « en foie gras » (Montel et al. 1996). Elles se distinguent par l'absence d'organisation « logique » des âges: la bordure peut être plus âgée que le cœur. Pour Spear and Pyle (2002), ce type de structure observé en 2D résulte de la dissolution complexe en 3D d'une monazite initiale qui a ensuite servi de nucléi à la croissance d'une seconde génération de monazite (Figure 1-5d).

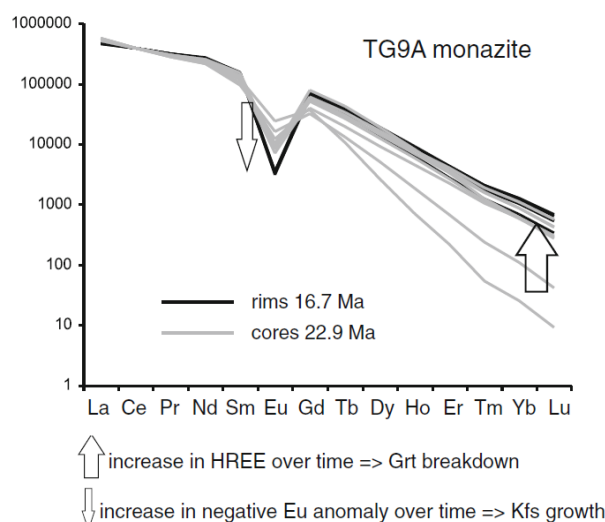
En déterminant, à partir de la composition chimique des monazites et des autres minéraux présents, les réactions minéralogiques dans lesquelles la monazite a été impliquée, il est possible de retracer toute l'histoire pétrologique de la roche. Zhu and O'Nions (1999), Franz et al. (1996), Pyle and Spear (2003), Gibson et al. (2004) Finger et al. (2007), présentent des monazites zonées qui ont enregistré chimiquement et isotopiquement les différentes étapes d'une évolution P-T: de l'évolution prograde à rétrograde en passant par le pic de pression.

Parmi les éléments chimiques les plus utilisés pour contraindre le comportement chimique de la monazite, on peut citer l'Y et les HREE. Ces éléments sont couramment incorporés dans la monazite à des teneurs variant de 0 à 3 % en poids d'oxyde, mais également dans le xénotime (HREE, YPO<sub>4</sub>) et le grenat pour lesquels ils ont une affinité plus

importante (Bea et al., 1996; Pyle and Spear, 2002; Gibson et al., 2004). Ainsi, une monazite dont la cristallisation précède celle du grenat ou du xénotime sera plus riche en Y qu'une monazite qui postdate la cristallisation du xénotime et du grenat dans la roche. De même si la monazite cristallise au cours d'un épisode de dissolution du grenat, elle sera enrichie en ces éléments chimiques (Rubatto et al., 2013; Kylander-Clark, 2013; Gibson et al., 2004). Ce processus est très important car de nombreuses réactions minéralogiques et thermo-barométriques dans les roches métamorphiques impliquent la participation du grenat. Par ailleurs, le partage de l'Y entre la monazite, le grenat et le xénotime, a été calibré pour faire de la thermométrie (Pyle et al., 2001).

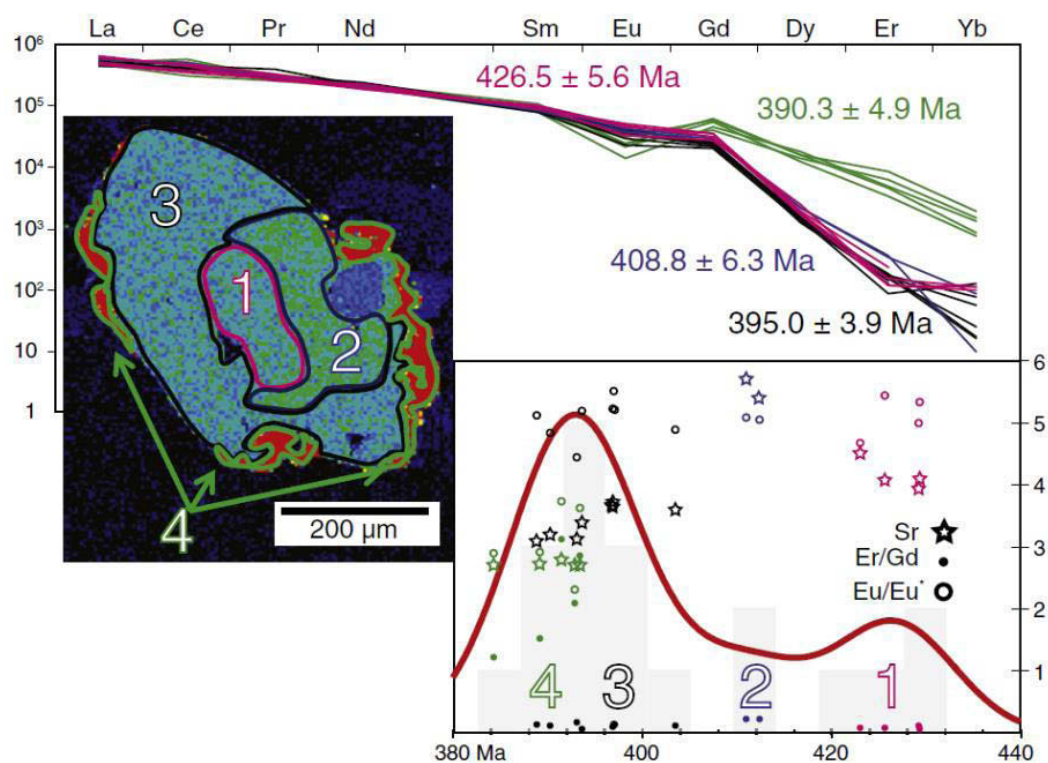


**Figure 1-5:** Les zonations chimiques dans la monazite sont de trois types : (a) les zonations concentriques, (b) les zonations complexes en foie gras ou « patchy » ou (c) les intercroissances. (d) Mécanisme de formation des zonations complexes, d'après Spear and Pyle (2002).



**Figure 1-6:** Analyses au LA-ICP-MS (normalisées aux chondrites) réalisées dans des monazites zonées chimiquement et isotopiquement: l'augmentation en HREE du cœur vers la bordure au cours du temps souligne la résorption de grenat au cours de la cristallisation de la monazite, tandis que l'augmentation de l'anomalie en Eu suggère la cristallisation de feldspaths potassiques - extrait de Rubatto et al. (2013).

D'autres éléments fournissent des informations sur le comportement de la monazite. Ainsi, Finger and Krenn (2007) reportent l'existence de monazite anormalement riche en Sr (jusqu'à 2 wt.%) dans des roches de HP et l'expliquent par la déstabilisation de plagioclase libérant du Sr pendant la cristallisation de monazites à HP. Rubatto et al. (2013) et Kylander-Clark (2013) mettent en évidence le lien entre la concentration en Sr et en Eu de la monazite et la croissance ou déstabilisation de plagioclase (Figure 1-6 et Figure 1-7). Enfin, lors d'épisodes hydrothermaux et du fait de son caractère fortement incompatible et insoluble, le Th va tendre à cristalliser sous forme de thorite et /ou de thorianite ou être réincorporé dans de nouvelles générations de monazite (Hegherington et Harlov., 2008).



**Figure 1-7:** Figure extraite de Kylander-Clark et al. (2013) mettant en évidence les relations entre la composition chimique de la monazite et la cristallisation/déstabilisation de plagioclase et grenat dans une roche métamorphique. L'image à gauche correspond à une cartographie en Y d'une monazite zonée chimiquement et en âge. La cristallisation de la zone n°1 est associée à la résorption du plagioclase de la roche comme suggère les teneurs élevées en Eu et Sr de la monazite. La zone n°3 a cristallisé pendant la croissance de plagioclase comme suggéré par la forte baisse en Sr et l'anomalie négative en Eu. L'augmentation de la teneur en HREE et en Y de la monazite est consécutive à la dissolution du grenat



### **1.2.5. Dissolution-précipitation en présence de fluide.**

La cristallisation de différents domaines chimiques et isotopiques au sein de la monazite est fortement favorisée par l'interaction avec des fluides. Le principe de ce processus, ainsi que les différents paramètres physico-chimiques le favorisant sont décrits dans la suite de ce paragraphe.

#### *1.2.5.1 Le mécanisme de dissolution-précipitation*

Le mécanisme de dissolution-précipitation (DP) a été abondamment décrit par Andrew Putnis et son équipe via l'étude d'interactions entre phases fluides et minéraux, tels que la serpentine, le plagioclase, le zircon (Putnis, 2002; Putnis et al., 2009; Putnis and Austrheim, 2010). La Figure 1-8a résume les grandes étapes de ce mécanisme: lorsqu'un minéral (I) entre en contact avec un fluide, sa dissolution, même minime, va résulter en la formation d'un fluide d'interface (II) sursaturé en éléments chimiques libérés par le minéral (réactant), et à partir desquels une nouvelle phase (le produit) va pouvoir nucléer (III). Celle-ci peut soit correspondre au même minéral mais avec une composition chimique différente, soit à une toute autre phase minéralogique enrichie en élément provenant du fluide. Dans le cas de la monazite, il y a cristallisation soit d'une nouvelle monazite de composition différente (Poitrasson et al, 1996 et 2000; Harlov et al., 2011; Seydoux-Guillaume et al., 2012), soit d'un minéral secondaire porteur d'éléments communs avec la monazite, tels que le rhabdophane (Berger et al., 2008), l'apatite (Harlov et al., 2005), l'allanite (Broska et al., 2005; Gasser et al., 2012; Poitrasson et al., 2000), l'épidote (Broska et al., 2005; Gasser et al., 2012) ou encore la thorite, la thorianite et l'uraninite (Harlov et al., 2007; Hetherington and Harlov, 2008; Seydoux-Guillaume et al., 2012). La dissolution-précipitation se poursuit tant que du fluide est conduit vers l'interface produit/réactant via un réseau de pores interconnectés (III et IV). Le front de dissolution va ainsi progresser jusqu'au cœur du

minéral réactant (IV) jusqu'à ce qu'il soit complètement pseudomorphosé par la phase « produit » (Putnis et Austrheim, 2010) ou bien que l'apport de fluide s'arrête. Selon Hetherington (2008) le processus de DP pourrait être quasiment auto-entretenu et ne nécessiterait pour se poursuivre, une fois initié, qu'un apport de fluide très faible.

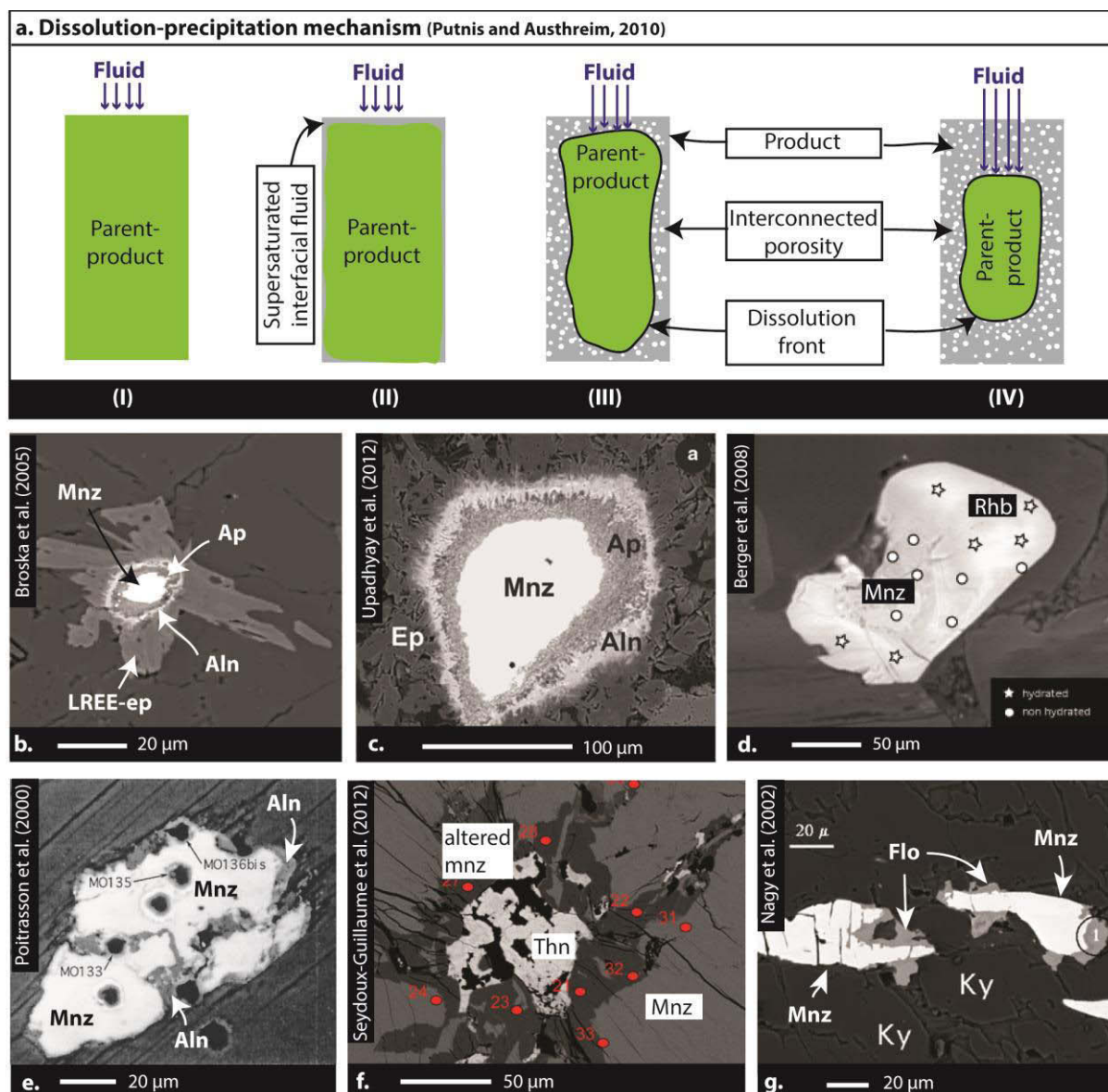
#### *1.2.5.2. Les paramètres influençant le processus de dissolution-précipitation*

L'efficacité du processus de dissolution-précipitation, la nature des phases qui re-précipitent aux dépens de la monazite (monazite secondaire, phases porteuses de REE, P, Th, Y...) ainsi que leur composition chimique dépend de plusieurs paramètres d'importance variable : la composition chimique initiale du fluide et plus particulièrement la présence et la nature de ligands, le pH, la composition minéralogique de la roche, la température d'interaction.

- *Ligand et pH*

Cüppers et al. (1973) ont mis en évidence que les principaux éléments chimiques constituant la monazite (La, Th, U, Y...) sont peu ou pas solubles dans l'eau pure. Par contre de nombreuses études expérimentales ont montré que les fluides riches en anions ( $F^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) favoriseraient fortement la dissolution de la monazite (Wood, 1990; Haas, 1995). Lors de l'interaction fluide-roche, les espèces anioniques présentes dans le fluide forment des ligands avec les éléments chimiques composant la monazite. Ce phénomène favorise leur solubilité et le processus de dissolution-précipitation. L'efficacité de la solubilisation va dépendre de la nature chimique de ces ligands. À pH acide le ligand  $F^-$  est celui qui favorise le plus la solubilisation de l'Y et des REE (Wood, 1990; Haas, 1995; Poitras et al., 2004), suivis par le  $Cl^-$  et le  $(SO_4)^{2-}$ . À pH neutre, le ligand  $F^-$  reste dominant, toutefois les ligands  $OH^-$  et  $CO_3^{2-}$  deviennent très efficaces pour complexer les

REE. Enfin, dans les conditions alcalines,  $\text{OH}^-$  domine sauf à très basse température ( $<30^\circ\text{C}$ ) ou le  $\text{CO}_3^{2-}$  le remplace (Haas, 1995; Poitrasson et al., 2004).



**Figure 1-8 :** (a) Principe du mécanisme de dissolution-précipitation en présence de fluide selon Putnis and Austrheim (2010). Se reporter au corps du texte pour l'explication. (b) à (g) : minéraux secondaires cristallisant aux dépens de la monazite durant le processus de dissolution-précipitation. (b) et (c) : anneaux concentriques d'apatite (Ap), allanite (Aln) et épidote riches en REE (Ep) telle que la clinozoisite autour de la monazite (Broska et al., 2005; Upadhyay et al., 2012), (d) rhabdophane (Rhb), (e) allanite (Aln), (f) la thorianite (Thn) et (g) la florencite (Flo).

Les travaux expérimentaux de Hetherington et al. (2010) et Budzyn et al. (2011) ont permis de confirmer l'efficacité supérieure du ligand  $\text{OH}^-$  sur le ligand  $\text{Cl}^-$  en présence

d'éléments alcalins (600°C/500MPa). Ainsi en présence d'un fluide riche en sels (NaCl, CaCl, KCl) la dissolution de la monazite est faible et non-associée à une recristallisation de minéraux secondaires, alors qu'en présence de NaOH ou KOH, celle-ci est partiellement dissoute et associée à des minéraux secondaires tels que la thorianite, la F-apatite, et peut même présenter de fines surcroissances de monazite secondaire. Toutefois, ces mêmes études ont mis en évidence que  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  est certainement la configuration chimique de Na la plus efficace pour perturber la monazite: elle est fortement dissoute et présente des zonations chimiques suggérant une recristallisation de monazite secondaire. Schmidt et al. (2007), montrent via des expériences de dissolution-précipitation au synchrotron, que les fluides acides et chloriques favorisent une diminution de la teneur en REE et Th dans la monazite et une augmentation de celle du Pb.

- *Composition chimique du fluide.*

La composition chimique du fluide a une influence très importante sur la nature et la composition chimique des phases qui recristallisent : d'une part le fluide provoque un fractionnement des éléments chimiques au cours de l'interaction et d'autre part le fluide apporte lui-même des éléments chimiques externes à la monazite.

La dissolution-précipitation de la monazite en présence d'un fluide fluoré favorise la cristallisation de nouvelles générations de monazite de compositions différentes ainsi que de nouvelles phases minéralogiques. Förster (2000) indique qu'en présence de F (associé au  $\text{CO}_2$  et au Ca) la monazite tend à se déstabiliser en un fluoro-carbonate de terres-rares, la synchysite. Broska et al. (2005) décrivent des monazites altérées entourées d'une couronne de F-apatite, d'allanite et de REE-épidote. L'enrichissement en F des apatites est expliqué par la présence de F dans le fluide. Poitrasson et al (1996) et Poitrasson et al. (2000) décrivent un granite (Carmnellis) qui a subi une intense chloritisation lors de l'interaction avec un fluide. Celui-ci, de composition fluorée, a altéré la monazite et induit la cristallisation d'inclusions

riches en thorium et de monazite secondaire enrichie en Pb, Ca et Th et appauvrie en U et REE. Nous observons un comportement tout à fait similaire dans le microgranite de Montasset (cf chapitre3) altéré par un fluide fluoré : la monazite est déstabilisée en thorite, mais également en F-apatite et synchysite tandis qu'une nouvelle génération de monazite enrichie en Th et Pb et appauvri en LREE cristallise. En présence d'un fluide riche en CO<sub>2</sub>, la cristallisation de bastnaesite (Berger et al., 2008) aux dépens de la monazite, d'hydroxyle de bastnaesite (Ondrejka et al., 2012) ou encore de synchysite est courante.

La présence de Ca dans le fluide va avoir un très fort impact sur la nature des minéraux cristallisant aux dépens de la monazite. Ainsi Broska et al. (2005), Budzyn et al. (2011) et Gasser et al. (2012) ont mis en évidence que l'interaction avec des fluides riches en Ca, associé au F, favorise la cristallisation de couronnes d'apatite, d'allanite et de REE-épidote autour des monazites. Plus l'activité du Ca dans le fluide est élevée, plus l'allanite sera abondante. Seydoux-Guillaume et al. (2002) ont réalisé des expériences de solubilisation de la monazite dans des fluides riches en sels: les monazites ayant interagi avec du CaCl<sub>2</sub> sont les plus perturbées comme le suggère la présence de surcroissances de monazite secondaire sans Pb et enrichies en Ca par rapport à la monazite primaire.

Les fluides riches en éléments alcalins (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) tendent à favoriser la cristallisation de thorite aux dépens de la monazite (Mathieu et al., 2001), de F-apatite (Budzyn et al., 2011) et de monazite secondaire soit enrichie (Mathieu et al., 2001; Harlov et al, 2001), soit appauvrie en Th (Seydoux-Guillaume et al., 2002; Budzyn et al., 2011), et appauvrie en Pb, U, P, REE, Ca (Braun et al., 1998 ; Mathieu et al., 2001 ; Seydoux-Guillaume et al., 2002; Harlov et al., 2010; Budzyn et al., 2011). L'appauvrissement en Pb du grain recristallisé peut être total et ainsi engendrer une remise à zéro totale du chronomètre.

- *Composition minéralogique de la roche*

Bien que certaines tendances semblent se dégager, le comportement des éléments chimiques constitutifs de la monazite en fonction de la composition du fluide est relativement variable d'une étude à l'autre, suggérant que d'autres paramètres entrent en jeu, comme notamment la composition minéralogique de la roche. En effet lors de l'interaction fluide/roche, le fluide interagit avec tous les minéraux présents dans la roche ce qui va induire une modification de sa composition chimique. Ainsi Budzyn et al. (2011) ont réalisé des expériences de dissolution-précipitation de monazite avec un fluide de composition définie, mais en présence d'autres phases minéralogiques, tels que l'albite, l'apatite ou la fluorite. Leur travail met en évidence que la présence de ces minéraux influence la composition chimique de la monazite recristallisée, mais surtout favorise la précipitation de minéraux secondaires tels que l'allanite, l'apatite, en apportant de nouveaux éléments chimiques. Par exemple, en présence de fluides alcalins, la biotite se chloritise en libérant du F (Cathelineau et al., 1982), du Fe et l'Al, le plagioclase s'albitise en libérant du Ca ; le grenat se résorbe et libère de l'Y (Pyle and Spear, 2003; Rubatto et al., 2011). Tous ces éléments sont remobilisés par le fluide responsable du processus de dissolution-précipitation et peuvent donc favoriser la cristallisation de minéraux secondaires incorporant ces éléments.

- *Température*

La température est loin d'être le facteurs qui contrôle le plus la dissolution-précipitation de la monazite (Budzyn et al., 2011). Néanmoins, les travaux expérimentaux de Oelkers et Poitrasson (2004) ont montré que pour un pH = 2, le taux de dissolution de la monazite Manangoutry augmente de  $4,3.10^{-17} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à  $1,2.10^{-14} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à pour une température variant de 50°C à 229°C. Teufel et Heinrich (1997) et Seydoux-Guillaume et al. (2002) soulignent que la perte en Pb lors du processus de dissolution-cristallisation est favorisée par une augmentation de la température. Ainsi, bien que l'influence de la température sur la dissolution de la monazite soit moins importante que celle de la

composition du fluide, de la nature du ligand et de pH, elle n'est néanmoins pas négligeable (Budzyn et al., 2011). La pression n'a quant à elle pas ou peu été étudiée.

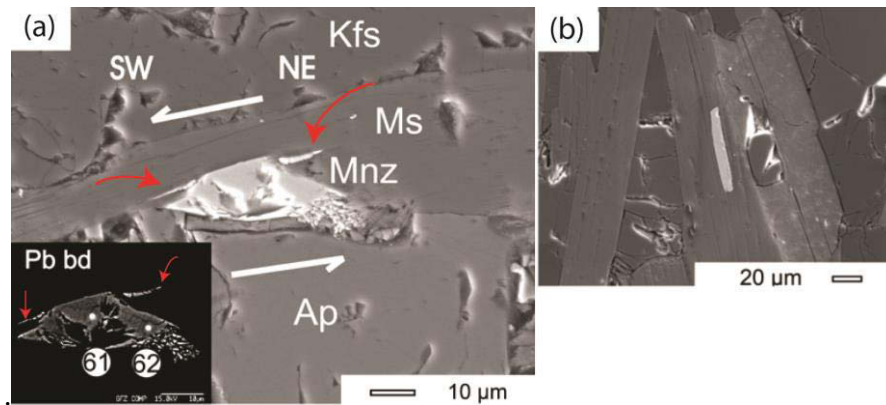
- *Et les liquides silicatés...*

Bien que la plus part des études se concentrent sur l'influence des fluides aqueux, les liquides silicatés peuvent également induire la dissolution-précipitation de la monazite (Putnis et al., 2009). Leur efficacité dépend de leur capacité à solubiliser à la fois le phosphore et les terres rares et donc dépend de leur température et de leur composition chimique. Rapp and Watson (1986) ont ainsi pu mettre en évidence que la monazite est beaucoup plus soluble dans les liquides calco-alcalins et per-alcalin que dans les liquides peralumineux. Par ailleurs, la teneur en eau du liquide est un facteur très important puisque la solubilité de la monazite augmente avec celle-ci.

#### **1.2.6. Monazite et déformation.**

Un des grands enjeux de la géologie structurale est de pouvoir dater les grands épisodes de déformations. La monazite est un bon outil pour répondre à ce besoin. En effet, du fait de sa capacité à interagir facilement avec son environnement, la monazite est capable d'enregistrer l'âge d'épisodes de déformation, soit (1) indirectement en échangeant des éléments chimiques avec des phases syn-cinématiques, soit (2) directement via une recristallisation dynamique. Ainsi, Mahan et al (2006) ont mis en évidence que le cisaillement de Legs Lake (Canada) a fonctionné il y a environ 1850 Ma, en reliant la cristallisation de surcroissance de monazite riche en Y à la déstabilisation syn-cinématique de grenats en biotite et sillimanite. ( $\text{Grt} + \text{Kfs} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{4} \text{Bt} + \text{Sil} + \text{Qtz}$ ). Il est par ailleurs commun lors des grands processus de déformation, que des fluides météoriques ou crustaux percolent dans les zones de cisaillement. Ceux-ci vont favoriser la dissolution-précipitation de la monazite. Mais la recristallisation ne se faisant pas à l'état statique, les éléments libérés vont tendre à

reprécipiter dans la direction de plus faible contrainte. Il en résulte des textures particulières (Figure 1-9) tels que des alignements de grains de monazite néoformées ou des surcroissances orientées dans la direction du cisaillement (Dumond et al., 2008; Wawrzenitz et al., 2012). Dater les domaines de monazite montrant ces orientations préférentielles permet donc de dater directement la déformation ayant affecté la roche (voir le chapitre 4).

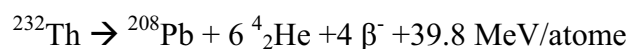
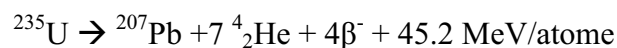
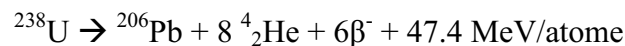


**Figure 1-9:** (a) Monazite présentant des appointements (flèches rouges) orientés parallèlement à la direction du cisaillement. (b) monazite et muscovite ayant cristallisées au cours de la déformation dans la direction du cisaillement. Extrait de Wawrzenitz et al. (2012).

### 1.3. Le chronomètre U-Th-Pb de la monazite

#### 1.3.1. Principe de datation par le géochronomètre U-Pb/Th-Pb dans la monazite.

La monazite est très riche en Th et U (100 fois plus que le zircon). Or le  $^{232}\text{Th}$ , le  $^{238}\text{U}$  et le  $^{235}\text{U}$  se désintègrent pour former respectivement du  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}$  selon les équations de désintégration suivantes :



Pour chaque couple isotopique, la désintégration de l'isotope père en fils n'est pas directe mais s'effectue via une chaîne de désintégration radioactive. Ces chaînes présentent de



nombreux embranchements résultant de la possibilité pour chaque isotope intermédiaire de former différents isotopes fils en fonction des particules,  $\alpha$  ou  $\beta$ , émises (Figure 1-10). Toutefois, tous conduisent au même isotope fils stable ( $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$  ou  $^{208}\text{Pb}$  selon l'isotope père considéré). La période des isotopes pères étant au moins 10 fois plus longue que celui des isotopes intermédiaires, l'équilibre séculaire est atteint. On peut alors considérer que l'U et le Th donnent directement par décroissance radioactive du Pb. D'où les équations de décroissance radioactive:

$$^{208}\text{Pb}_t = ^{208}\text{Pb}_0 + ^{232}\text{Th}_t (e^{\lambda_{232}t} - 1)$$

$$^{206}\text{Pb}_t = ^{206}\text{Pb}_0 + ^{238}\text{U}_t (e^{\lambda_{238}t} - 1)$$

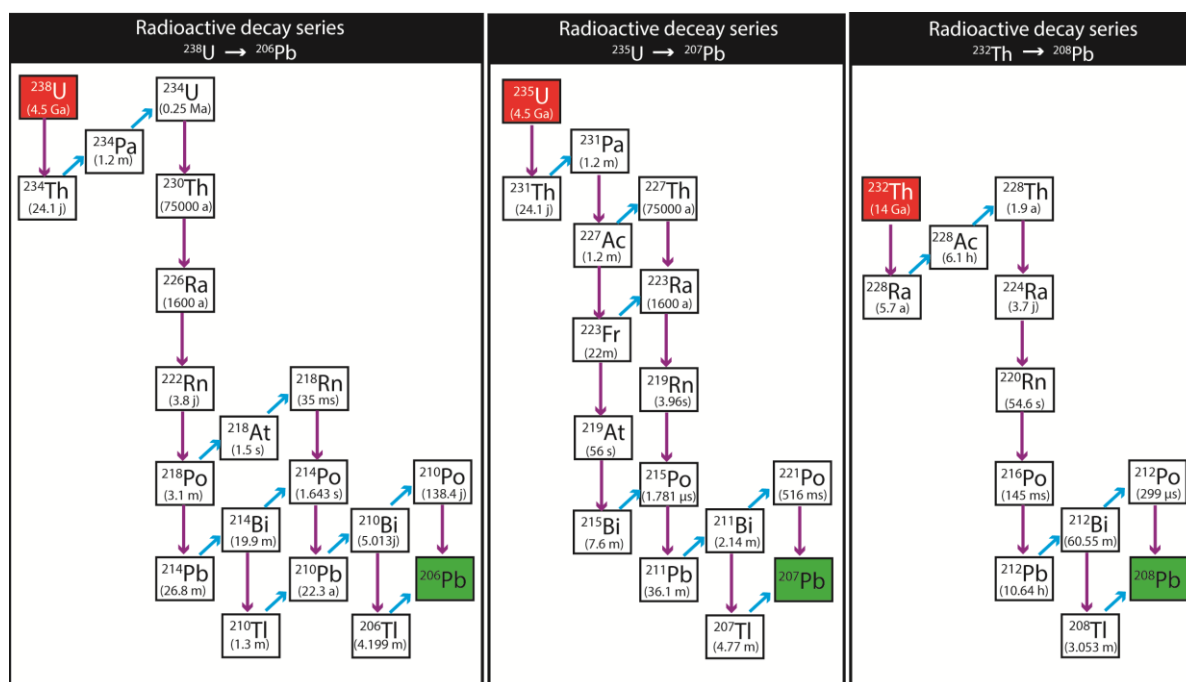
$$^{207}\text{Pb}_t = ^{207}\text{Pb}_0 + ^{235}\text{U}_t (e^{\lambda_{235}t} - 1)$$

Les méthodes d'analyses isotopiques permettent de mesurer la teneur actuelle en éléments fils et en éléments pères ( $\text{Pb}_t, \text{Th}_t, \text{U}_t$ ). La teneur en  $\text{Pb}_0$  initiale dans la monazite lors de sa cristallisation est considérée comme négligeable (Parrish et al., 1990). Tous les systèmes isotopiques doivent donner un âge identique: on dit que les âges sont concordants. En plus de ses trois isotopes radiogéniques, le Pb possède un isotope stable ( $^{204}\text{Pb}$ ) qui est utilisé comme isotope de référence pour la datation.

Cette méthode implique que certaines conditions soient remplies: (1) le minéral-hôte doit évoluer en système clos (2) Le minéral hôte ne doit pas incorporer de Pb non radiogénique lors de sa cristallisation. Si ces conditions ne sont pas pleinement remplies les âges obtenus seront potentiellement biaisés.

La monazite offre donc la possibilité d'utiliser trois chronomètres simultanément, ce qui permet un contrôle important de l'âge mesuré. Le système Th-Pb est celui qui fournit les âges les plus précis du fait de la richesse en Th de la monazite (jusqu'à 10-15%). Les systèmes U-Pb sont moins précis (teneur moyenne en U < 1% dans la monazite) et plus

particulièrement le système  $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$ , la proportion de  $^{235}\text{U}$  dans l'U total n'étant que de 0.72% contre 99.27% pour le  $^{238}\text{U}$ . Dans les travaux présentés ici, les âges utilisés seront donc le plus souvent des âges  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  et  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ .



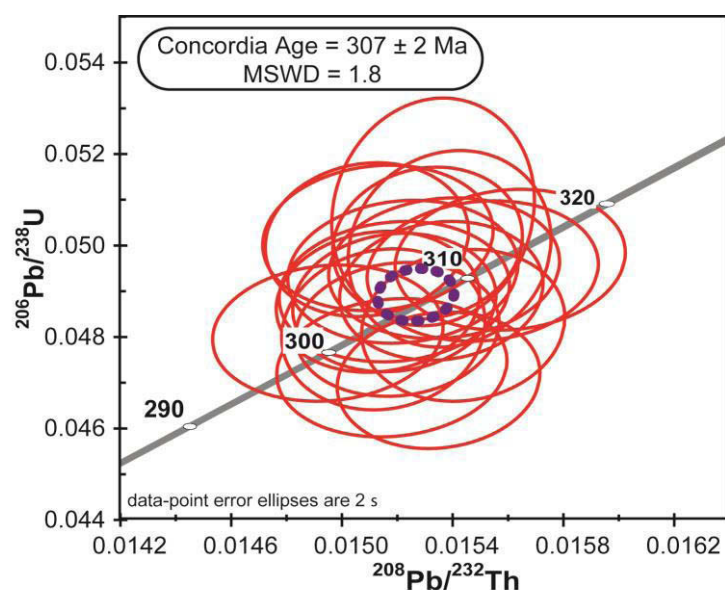
**Figure 1-102 :** Chaînes de décroissance radioactive du  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$  qui aboutissent respectivement à la formation du  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ .

### 1.3.2. Les diagrammes concordia et Tera-Wasserburg.

Un âge calculé suite à la mesure des isotopes pères et fils est appelé âge apparent: il ne peut être utilisé tel quel car il n'a pas forcément de signification géologique. Il peut en effet correspondre à un mélange entre des domaines d'âges distincts, à un enrichissement ou à une perte en Pb. La concordance entre les âges donnés par les trois systèmes isotopiques est l'un des critères qui permet de détecter ce type de problèmes. La mission du géochronologiste va alors être de justifier la validité de cette mesure et de l'interpréter correctement. Des représentations graphiques spécifiques aident à la discussion et à l'interprétation des mesures

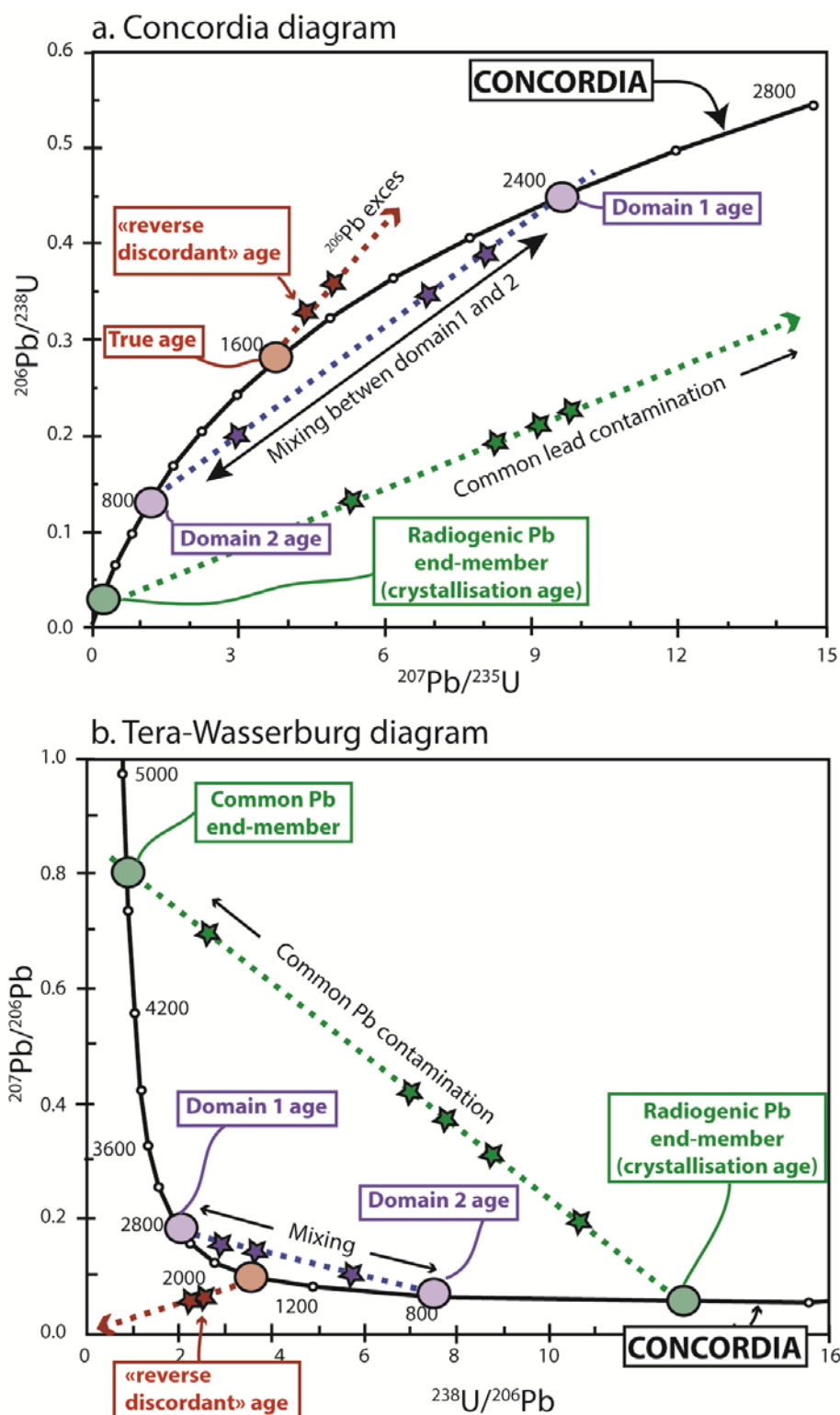
effectuées. Leur utilisation implique d'avoir un large jeu d'analyses censées dater le même événement.

Pour les phases riches en U et/ou en Th et pauvres en Pb initial ( $Pb_0$ ), les données Th-U-Pb sont traitées respectivement à l'aide du diagramme CONCORDIA U-Pb ( $^{206}Pb/^{238}U$  en fonction  $^{207}Pb/^{235}U$ ; Wetherill, 1956) et du diagramme CONCORDIA U-Th-Pb ( $^{206}Pb/^{238}U$  en fonction  $^{208}Pb/^{232}Th$ ). Dans chacun de ces diagrammes est placée la courbe dite « CONCORDIA » qui correspond au lieu géométrique où les deux systèmes isotopiques concernés fournissent le même âge. Si le géochronomètre n'a subi aucune perturbation isotopique au cours de son histoire géologique, les analyses effectuées se situent sur cette CONCORDIA: on dit que les âges U-Pb ( $^{206}Pb/^{238}U$  en fonction  $^{207}Pb/^{235}U$ ) ou U-Th-Pb ( $^{206}Pb/^{238}U$  en fonction  $^{208}Pb/^{232}Th$ ) sont concordants (Figure 1-11). Lorsque les données sont discordantes les analyses sont au-dessus (« reverse discordant ») ou en-dessous (discordants) de la CONCORDIA et les âges calculés n'ont pas de signification géologique (étoiles colorés dans la Figure 12). Si on utilise un jeu de données conséquent, le diagramme concordia U/Pb ou U-Th-Pb peut permettre une analyse détaillée de l'ensemble des données. Il arrive en effet souvent, que celles-ci s'alignent sur une droite (étoiles violettes, Figure 1-12), appelée DISCORDIA, qui recoupe la CONCORDIA en deux points, appelés intercepts (ronds violets dans la Figure 1-12). Cet alignement reflète, le plus souvent, un mélange entre deux groupes d'analyse de composition isotopique différente (en violet dans la figure 1-12). L'alignement des analyses sur une discordia peut également résulter d'une perte en Pb, par exemple dans le cas des zircons métamictes dont la structure cristalline a été fortement perturbée. Dans ce cas, l'intercept supérieur représente l'âge de cristallisation de ces zircons tandis que l'intercept inférieur passe par zéro (âge actuel de la perte en Pb continue).



**Figure 1-11:** Diagramme concordia U-Th-Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  vs  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ) : la courbe grise correspond à la Concordia, le lieu géométrique pour lequel les systèmes isotopiques  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  fournissent le même âge. L'âge de concordance de ces analyses est  $307 \pm 2 \text{ Ma}$  (représenté par l'ellipse en pointillés violets).

Il peut arriver que la phase hôte incorpore du Pb commun ( $^{208}\text{Pb}_c$ : 52.4%;  $^{206}\text{Pb}_c$ : 24.1%;  $^{207}\text{Pb}_c$ : 22.%) qui va induire un vieillissement des âges apparents. Quand il n'est pas possible de calculer la teneur en Pb commun d'un minéral, via la mesure du  $^{204}\text{Pb}$  non radiogénique, le diagramme Tera-Wasserburg (en vert dans la Figure 1-12b) permet de résoudre graphiquement cet enrichissement dans le cas des systèmes U-Pb. En effet, les analyses enrichies en Pb commun (étoiles vertes dans la figure 1-12b) s'alignent sur une droite de mélange qui recoupe la concordia en deux points (ronds verts dans la Figure 1-12b). L'intercept supérieur correspond à la composition du Pb commun au moment de la formation de la roche, et l'intercept inférieur à la composition du Pb radiogénique. Il fournit donc l'âge de fermeture du système isotopique.



**Figure 1-12:** Diagramme Concordia U-Pb (a) et diagramme Tera-Wasserburg (b) dans lesquels sont reportés trois cas de figure de discordance des âges U-Pb. En vert: contamination en Pb commun; en violet: mélange entre des domaines de composition isotopique différente; en rouge : monazite affectée par un excès de  $^{206}\text{Pb}$ . Pour chaque cas de figure, les étoiles représentent les âges apparents discordants mesurés, tandis que les ronds correspondent aux intercepts supérieurs et inférieurs. Se reporter au corps de texte pour plus de précisions.

### 1.3.3. Pourquoi les monazites fournissent-elles parfois des âges discordants ?

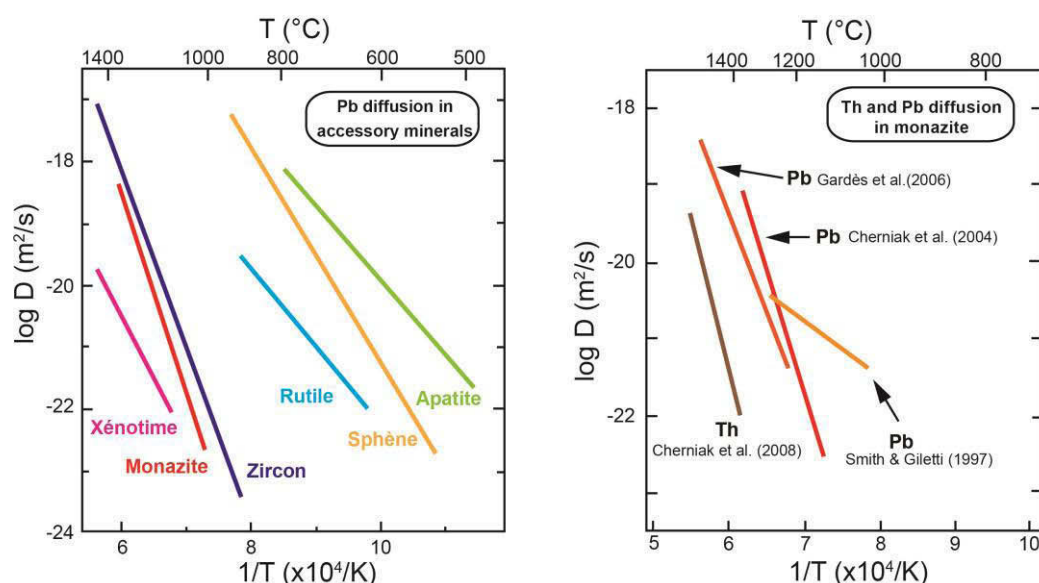
De nombreuses études ont montré que la monazite peut fournir des âges U-Pb et U-Th-Pb discordants (Catlos et al., 2002; Paquette et Tiepolo, 2007; Gasquet et al., 2010). Plusieurs causes ont été invoquées: (a) la diffusion du Pb dans sa structure atomique, (b) l'incorporation du Pb « commun », (c) l'excès de  $^{230}\text{Th}$  affectant les âges  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ , (d) un mélange d'âges dans une monazite zonée isotopiquement ou contenant des inclusions de taille sub-micrométrique. Ci-dessous, une revue de ces différentes causes.

#### *(a) La diffusion du Pb dans la monazite*

Cherniak et al. (2010) montrent que de nombreux minéraux accessoires utilisés comme géochronomètres sont sensibles à la diffusion du Pb dans certaines conditions: apatite, allanite, sphène, rutile, zircon (Figure 1-13). Dans le cas de la monazite, on a longtemps considéré que la diffusion du Pb était possible à des températures supérieures à 600°C (Copeland et al., 1988), ce qui permettait d'expliquer les données discordantes dans certains cas. De récentes études (Smith et Giletti, 1997; Cherniak et al., 2004; Gardès et al., 2006; Gardès et al., 2007) ont montré que la vitesse de diffusion du Pb dans la monazite était trop faible, et ce même à de fortes températures, pour permettre une remise à zéro, même partielle, du chronomètre (Figure 1-13). De même, Cherniak et al. (2008) montrent que le Th ne diffuse pas non plus dans la monazite. Les données discordantes obtenues dans la monazite ne résultent donc probablement pas de la mobilité du Pb ni même du Th.

#### *(b) L'incorporation de Pb commun*

Il a longtemps été considéré que la monazite n'incorporait guère plus que quelques ppm de Pb commun (Pbc) lors de sa cristallisation (Parrish et al., 1990), le Pb ayant un rayon ionique trop élevé pour entrer dans sa structure cristalline. Pourtant au cours de la dernière



**Figure 1-13 :** A gauche, diagramme de diffusion du Pb dans les minéraux accessoires. A droite, courbes de diffusion du Pb et du Th selon différents auteurs. Extrait de Cherniak et al. (2010).

décennie, un certain nombre d'études ont mis en évidence que la monazite était capable d'intégrer du Pbc notamment lors des processus de dissolution-précipitation. Ainsi les études expérimentales de Seydoux-Guillaume et al. (2002) montrent qu'une monazite qui interagit avec un fluide riche en Pbc peut recristalliser en incorporant ce Pb en excès.

Ceci est confirmé par les études en contexte naturel de Poitrasson et al. (1996), Poitrasson et al. (2000) et Seydoux-Guillaume et al. (2012). Dans chacun de ces exemples la proportion de Pbc incorporé est de quelques milliers de ppm. Un exemple encore plus frappant est celui de monazites en provenance de veines de quartz et calcédoine malgaches: elles peuvent contenir jusqu'à 10 % de Pb (communication personnelle, V. Bosse). Cet enrichissement en Pbc peut avoir un fort impact sur la datation: il va perturber les rapports isotopiques  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  et vieillir les âges correspondants (Poitrasson et al., 2000; Seydoux-Guillaume et al., 2012). Bien que le  $^{208}\text{Pb}$  est l'isotope le plus abondant dans le Pbc (52.4%), le système isotopique  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  est le moins perturbé, car la proportion de  $^{208}\text{Pbc}$  par rapport au  $^{208}\text{Pb}$  radiogénique ( $^{208}\text{Pb}^*$ ) est généralement négligeable. Par contre,

les systèmes isotopiques U-Pb (et particulièrement  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ) sont plus facilement perturbés par le Pb commun du fait de la teneur plus faible en U dans la monazite.

(c) *Le problème du  $^{230}\text{Th}$ .*

L'incorporation préférentielle du Th par rapport à l'U dans la monazite peut entraîner un déséquilibre dans la chaîne radioactive du  $^{238}\text{U}$ . En effet, le  $^{232}\text{Th}$  n'est pas le seul isotope du Th bien qu'il soit de loin le plus abondant ( $\sim 100\%$ ): le  $^{230}\text{Th}$  est également incorporé lors de la cristallisation de la monazite. Son abondance est très faible, mais au regard de la quantité de Th assimilé, il est loin d'être négligeable. Or le  $^{230}\text{Th}$  est un produit intermédiaire de la chaîne de désintégration radioactive du  $^{238}\text{U}$  et peut donc induire un excès en  $^{206}\text{Pb}$ . Ceci va alors perturber, le chronomètre  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  qui sera caractérisé par un vieillissement des âges (Schärer, 1984; Gasquet et al., 2010; Janots et al., 2012). C'est le cas de la monazite Moacyr dont les âges  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  sont plus vieux que les âges  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  (Gasquet et al., 2010). Dans un diagramme concordia U-Pb, les analyses affectées par un excès de  $^{206}\text{Pb}$  seront localisées au-dessus de la concordia: elles sont dites REVERSE DISCORDANT (étoiles rouges dans la Figure 1-12).

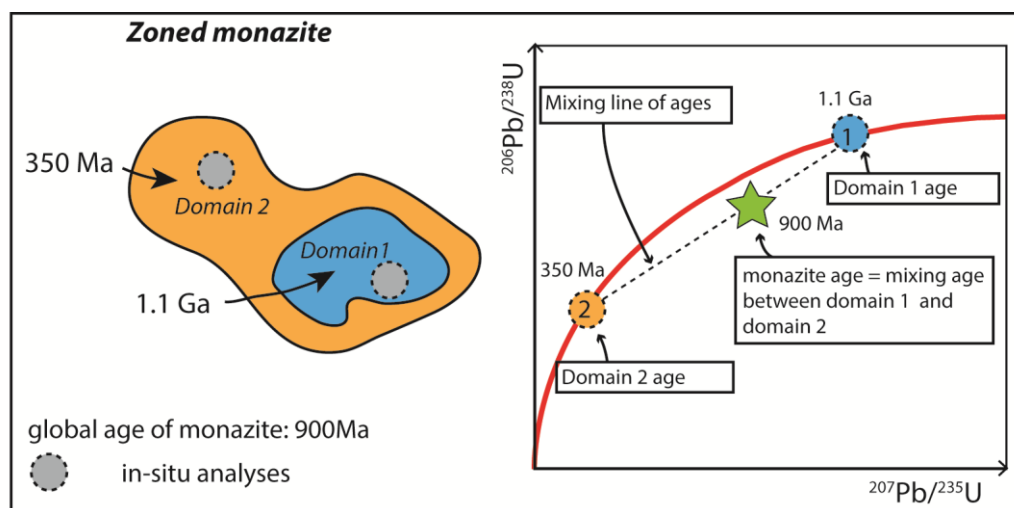
(d) *Âges de mélange.*

La discordance des âges mesurés dans la monazite résulte parfois de mélanges entre des domaines de composition isotopique différente (Figure 1-14) ou avec des micro- ou nano-inclusions de minéraux radioactifs dans la monazite (Figure 1-15). Ces minéraux riches en U, Th et Pb (thorite, thorianite, xénotime, uraninite) peuvent fortement perturber les analyses, et induire un vieillissement ou un rajeunissement des âges.

Si l'analyse de la monazite se fait par une méthode ponctuelle (SIMS, EMPA, LA-ICP-MS), la taille de faisceau réduite (5 à 15  $\mu\text{m}$ ) permet d'éviter d'analyser simultanément la



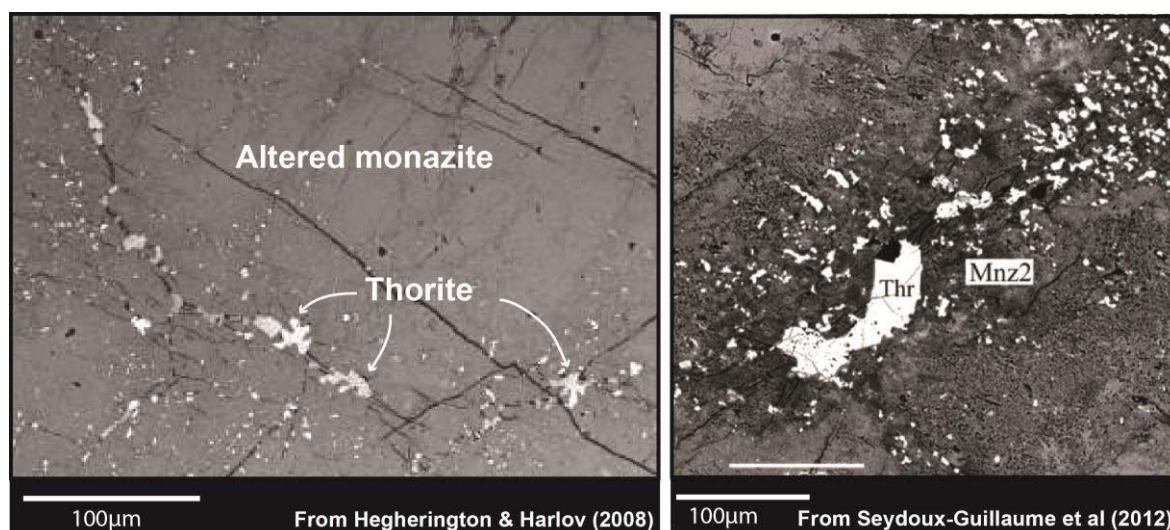
monazite et les inclusions et/ou les domaines de composition isotopique différente, à condition que ceux-ci soient de taille suffisamment importante pour permettre leur identification par les méthodes traditionnelles.



**Figure 1-14:** Exemple d'une monazite zonée: le cœur (en bleu) est âgé de 1.1 Ga tandis que la bordure (en orangé) est âgée de 350Ma. Une analyse globale de ce grain (par exemple par ID-TIMS) fournit un âge apparent de 900Ma qui n'a pas de signification géologique mais correspond à un âge de mélange entre le cœur et la bordure. Une analyse ponctuelle (par exemple au LA-ICP-MS) dans chaque domaine permet d'obtenir l'âge vrai du cœur et de la bordure.

Avoir des informations a priori sur la zonation des monazites apparaît donc indispensable pour réaliser correctement des datations ponctuelles. Pour cela les cartographies chimiques à la microsonde électronique permettent de visualiser directement les différents domaines à dater. C'est cette démarche que nous avons appliqué systématiquement aux trois cas d'études présentées dans cette thèse (chapitres 3 à 5). Mais les zonations chimiques n'étant pas toujours corrélées aux zonations isotopiques, il est également très intéressant de pouvoir réaliser des cartographies isotopiques du Pb et du Th, afin d'obtenir une carte de répartition des âges dans les grains de monazite. Celle-ci est un très bon complément à la datation ponctuelle. Pourtant, peu d'études fournissent de telles cartes (Goncalves et al., 2005). Dans

cette objectif, nous avons initié un travail pilote de cartographie isotopique ( $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ) à la NanoSIMS afin de déterminer la répartition des âges dans des grains de monazite (cf chapitre 5). Cette méthode permet également d'identifier les zonations de taille sub- $\mu\text{m}$ , qui ne peuvent l'être à la microsonde électronique.



**Figure 1-15:** Inclusions de thorite et thorianite (Thr) de taille sub-micrométrique dans la monazite.

#### 1.4. Pourquoi et comment étudier la monazite ?

Parce que la monazite est à la fois un traceur pétrogénétique couplé à un géochronomètre, elle est un outil de choix pour dater les processus géologiques crustaux. La monazite étant très sensible à son environnement, sa composition chimique reflète couramment les variations des paramètres physico-chimiques de celui-ci. Relier sa chimie à l'âge qu'elle enregistre permet donc de dater des événements géologiques particuliers.

L'objectif de cette thèse est de montrer par l'étude de quelques exemples naturels, quels paramètres et quels mécanismes influencent le comportement chimique et isotopique de la monazite, et quelles sont leurs conséquences sur les âges enregistrés. Pour cela trois objets d'études ont été choisis, auxquels une même démarche scientifique a été appliquée.

### **1.4.1. Les objets d'études**

Les trois contextes géologiques étudiés sont différents mais ont pour point commun de présenter des monazites ayant été affectées par le mécanisme de dissolution-précipitation. Pour chacun de ces objets, le but est de comprendre comment la monazite a pu enregistrer chimiquement et isotopiquement différents événements géologiques et de déterminer la nature de ces derniers. Au-delà de ces questionnements spécifiques, l'objectif de cette thèse est de faire ressortir des constantes dans le comportement de la monazite afin de mettre à disposition de la communauté scientifique des clés pour une bonne interprétation des âges.

#### **(a) Influence de la composition chimique des fluides sur le comportement du géochronomètre monazite: exemple des monazites des microgranites du Velay.**

Les études portant sur l'influence des fluides sur la monazite dans des échantillons naturels sont assez rares. Or elles permettent de mieux appréhender l'influence de la composition chimique du fluide sur le comportement de la monazite. On se propose donc d'étudier deux roches ayant interagi avec deux fluides de composition différentes, respectivement alcalin et fluoré. Cette étude est présentée en chapitre 3.

#### **(b) Enregistrement d'événements métamorphiques successifs et distincts par la monazite: exemples de monazites incluses dans des micaschistes du Rhodope.**

Pyle and Spear (2003), Gibson et al. (2004) Finger et al. (2007) ont ainsi mis en évidence qu'un grain de monazite pouvait contenir 3 à 5 générations reflétant chacune une étape dans le cycle orogénique suivi par la roche. Dans ce contexte, notre objectif est de comprendre par quel mécanisme la monazite est capable d'enregistrer deux épisodes métamorphiques successifs et distincts, et de déterminer quels en seront les effets sur son chronomètre U-Th-Pb. Pour cela, nous avons étudié deux micaschistes provenant de deux zones de cisaillement

majeurs dans le massif du Rhodope (Chepelare Shear Zone et Sidironero Shear Zone) ayant subi deux épisodes de métamorphisme de haute température dans le domaine de la fusion partielle. Cet objet d'étude permet également de mettre en exergue la capacité de la monazite à enregistrer des événements qui ne le sont pas par les autres phases minérales. Cette étude est présentée en chapitre 4.

**(c) Mesure des éléments en trace par LA-ICP-MS et cartographie à la NanoSIMS : application aux monazites d'une enclave dans une andésite de Slovaquie.**

L'étude de la monazite repose la plupart du temps sur l'étude des éléments « majeurs », mais les éléments en trace participent également aux réactions minéralogiques et sont donc de bons traceurs pour reconstituer les événements géologiques. Malheureusement, ces éléments ne sont pas toujours très bien mesurés à la microsonde électronique du fait de leur très faible abondance. Le LA-ICP-MS qui n'est pas encore couramment utilisé, s'avère être un bon outil pour les mesurer.

En outre des études ont montré que la monazite présente parfois des variations de compositions à l'échelle nanométrique (Seydoux-Guillaume et al., 2003) pouvant entraîner une discordance des âges. L'identification de ces domaines est importante pour interpréter correctement les âges mesurés avec des méthodes analytiques dont la résolution spatiale est systématiquement supérieure au  $\mu\text{m}$ . Dans ce contexte, la NanoSIMS est un outil intéressant pour réaliser des cartographies de la monazite à l'échelle nm.

Ces deux méthodes ont été appliquées à des monazites qui ont enregistré les différentes étapes de l'incorporation d'un xénolite peralumineux dans une enclave.

#### **1.4.2. La démarche scientifique.**

Pour comprendre le comportement chimique et isotopique de la monazite, il est nécessaire de l'étudier dans son contexte pétrologique afin d'identifier les relations existant entre elles et les autres phases présentes. Pour cela les méthodes d'analyses in-situ et ponctuelles ont été privilégiées dans ce travail (LA-ICP-MS, microsonde électronique).

Premièrement, la monazite est étudiée en lame-mince. Elle est identifiée et repérée au microscope optique et au MEB. Des cartographies Ce et P des lames-minces peuvent être réalisées à la microsonde électronique afin de repérer directement les grains de monazite. En plus de permettre un repérage systématique des grains, cette étape a également pour but de déterminer le contexte textural de la monazite et donc d'identifier les minéraux qui lui sont associés et avec lesquels elle a pu interagir.

Il est ensuite nécessaire de caractériser les monazites chimiquement à la microsonde électronique pour les éléments les plus abondants (LREE, Th, Si, Y, Ca, U et Pb), et si possible, au LA-ICP-MS pour les éléments en trace (HREE, Eu, Sr, U, Pb). Les cartographies élémentaires (Th, La, Ca, Y) réalisées à la microsonde permettent d'identifier les zonations chimiques. Les minéraux cohabitant avec la monazite sont également analysés à la microsonde électronique. A partir de ces données il est possible de déterminer la nature des transferts chimiques dans la roche et surtout les réactions chimiques dans lesquelles les différentes générations de monazite sont impliquées. Ceci permet de remonter directement au(x) processus/événement(s) géologique(s) que la monazite a enregistré.

Sur la base des zonations chimiques, la monazite est datée au LA-ICP-MS directement en lame-mince. Cette méthode, qui est explicitée dans le chapitre 2, offre la possibilité d'utiliser une petite taille de faisceau variant entre 7 et 11  $\mu\text{m}$  en moyenne. Par ailleurs, les zonations chimiques n'étant pas toujours corrélées aux zonations isotopiques, des essais de cartographie élémentaires à la NanoSIMS (cf §5) ont également été réalisés afin d'obtenir des

cartes de répartitions des âges  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ , et identifier les zonations à l'échelle sub- $\mu$ métrique.

Enfin, l'interprétation rigoureuse des événements géologiques enregistrés par la monazite nécessite parfois de préciser ses conditions de cristallisation/interaction/dissolution. Pour cela, les minéraux faisant partie du même assemblage minéralogique sont mis à contribution : mesure de la teneur en Zr et Ti du rutile et du zircon pour faire de la thermométrie; isotopes de l'oxygène sur des feldspaths altérés et le quartz pour contraindre la nature des fluides perturbateurs, mais également datation sur d'autres minéraux que la monazite (zircon, rutile, synchysite...).

Cette démarche, bien que pouvant paraître longue et parfois même fastidieuse, doit permettre d'interpréter le plus rigoureusement possible les âges enregistrés par la monazite. Un âge n'est jamais livré seul par le géochronomètre, mais avec de nombreuses informations.



## *Chapitre 2 :*

---

### ***Datation au LA-ICP-MS et standardisation.***

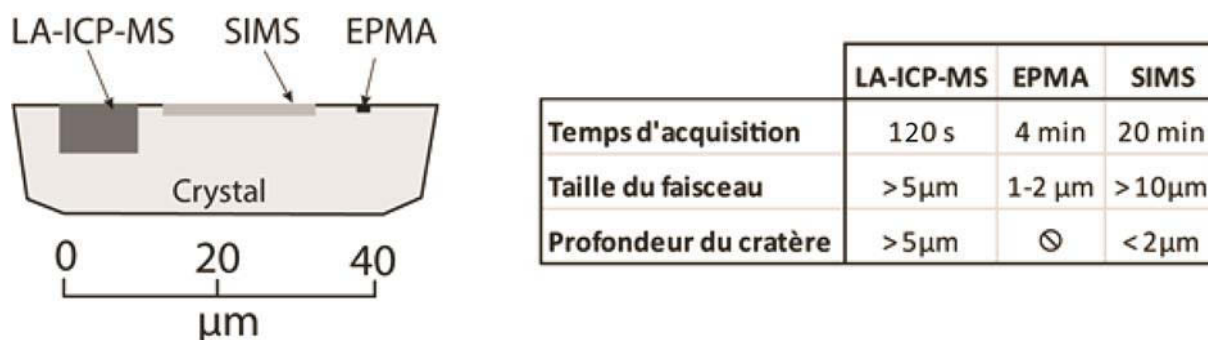
Au cours de cette thèse, les datations U-Th-Pb ont été réalisées avec un système d'ablation laser couplé à un spectromètre de masse à torche plasma (LA-ICP-MS: Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer), afin d'effectuer des analyses ponctuelles in-situ en lame-mince. Cette méthode d'analyse permet de conserver la monazite dans son environnement pétrologique et de prendre en considération ses zonations chimiques et isotopiques afin d'exploiter pleinement son potentiel de géochronomètre et de traceur pétrogénétique. Ce chapitre présente le fonctionnement du LA-ICP-MS, et développe plus particulièrement la méthode de datation. A cela s'ajoute des considérations sur les standards couramment employés au Laboratoire Magmas et Volcans.

#### **2.1. Les différentes méthodes de datation de la monazite**

La datation de la monazite peut s'effectuer soit par l'analyse des éléments chimiques U, Th, Pb avec une microsonde électronique (EMP) soit par l'analyse des isotopes de ces mêmes éléments avec un spectromètre de masse. Cet outil, mis au point au début du XXème siècle, permet de séparer les ions en fonction de leur rapport masse/charge (secteur magnétique ou quadripôle), puis de les mesurer via un détecteur mono-collection (mesure d'un seul isotope à la fois) ou multi-collection (mesure de plusieurs isotopes simultanément). L'utilisation du spectromètre nécessite au préalable d'extraire et de séparer les éléments à analyser puis de les ioniser. Différentes méthodes existent pour effectuer cette étape : séparation chimique puis ionisation d'une solution purifiée (ID-TIMS), évaporation du Pb d'un mono-grain, puis ionisation (TE-TIMS); ablation par un faisceau laser associé à l'ionisation dans une torche plasma (LA-ICP-MS) ou ablation et ionisation par un faisceau



d'ions primaire (SIMS). Une rapide revue de ces différentes méthodes est présentée ci-dessous afin de voir les avantages et les inconvénients de chacune par rapport au système d'ablation laser utilisé au cours de cette thèse (Figure 2-1).



**Figure 2-1 :** Comparaison des temps d'acquisition, de la taille du faisceau et de la profondeur du cratère pour chacune des trois méthodes d'analyses ponctuelles les plus couramment utilisées pour la datation: ablation laser (LA-ICP-MS), microsonde électronique (EPMA) et sonde ionique (SIMS).

### 2.1.1. ID-TIMS (Isotopic Dilution – Thermo Ionisation Mass Spectrometer).

La datation U-Pb par dilution isotopique et thermo-ionisation a été fortement développée dans la deuxième moitié du XXème siècle pour répondre aux besoins des scientifiques travaillant sur les roches lunaires ramenées par les missions Apollo.

La technique consiste à dissoudre l'échantillon dans une bombe téflon chemisée par une jaquette en acier. Dans le cas du zircon, afin d'augmenter leur concordance, les grains sont au préalable abrasés mécaniquement pour supprimer leurs bordures qui, du fait de la désintégration de l'U, sont potentiellement affectées par une perte en Pb. Une fois les grains dissouts, un traceur dont la composition chimique et isotopique est connue est ajouté à la solution. Les espèces qui nous intéressent (U, Pb, Th) sont séparées chimiquement sur résine échangeuse d'ions. Elles sont ensuite évaporées et ionisées par chauffage sur filament, puis accélérés dans le spectromètre de masse qui va séparer les différents isotopes en fonction de

leur masse, et les analyser. Cette méthode est absolue et ne nécessite aucune standardisation, juste une correction du blanc analytique et du fractionnement de masse. Ceci lui confère une précision analytique 10 fois supérieure aux autres méthodes. De plus, elle permet de corriger les rapports isotopiques du Pb commun grâce à une mesure précise du  $^{204}\text{Pb}$ .

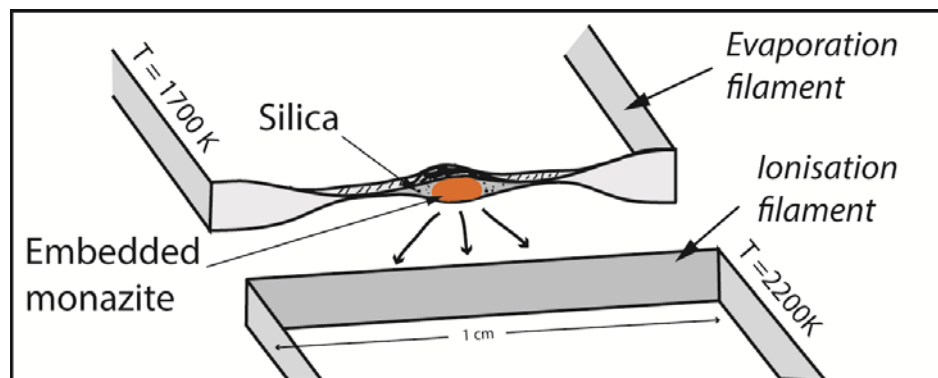
Bien que cette méthode soit de loin la plus précise et la plus juste, la datation U-Pb par dilution isotopique (ID-TIMS) présente l'inconvénient d'être destructive et de ne pas être ponctuelle et in-situ. Elle implique d'analyser en même temps un ou plusieurs grains qui n'ont pas forcément le même âge et qui peuvent être zonés isotopiquement. Dans ce cas, l'âge obtenu correspond à un âge de mélange. De plus cette technique ne permet pas d'étudier les minéraux dans leur contexte minéralogique, ce qui nuit à la bonne interprétation de l'évènement géologique enregistré par le grain. Toutefois ce volet a été optimisé en permettant l'analyse de grains uniques extraits directement d'une lame-mince (Hawkings and Bowring, 1997; Paquette et al., 2004). L'ensemble de ces méthodes, bien que plus précises spatialement, demandent toujours une préparation fastidieuse et ne permettent pas d'analyser les cristaux d'âges composites, au contraire des méthodes de datation ponctuelles.

### ***2.1.2. TE-TIMS (Thermal Extraction – Thermo Ionisation Mass Spectrometer)***

Le TE-TIMS diffère de l'ID-TIMS par la méthode d'extraction des éléments qui n'implique pas de chimie ni de dissolution isotopique, et par l'analyse uniquement du Pb qui permet de s'affranchir des compositions élémentaires en U et Pb. Elle fût mise au point par Kober (1986) sur des zircons dans le but de déterminer leur âge Pb-Pb (Figure 2-2). Deux filaments de Re sont placés l'un en face de l'autre. Un grain de zircon est emballé dans le premier filament ne laissant libre qu'un petit orifice en face du second filament. Le premier filament est chauffé afin d'évaporer un certain nombre d'éléments, dont le Pb et la silice, qui se redépose sur le second filament froid en se recombinaut de manière similaire à un silicagel.

Après l'arrêt de l'évaporation sur le premier filament, on chauffe le second filament afin qu'il émette les ions déposés. La manœuvre est répétée plusieurs fois.

Le TE-TIMS a été appliqué par Kouamélan (1996) et Peucat et Kouamélan (1997) sur les monazites. La seule différence réside dans l'ajout de poudre de Si sur le premier filament, car celle-ci est absente de la composition de la monazite – contrairement à celle du zircon – et est indispensable pour réguler la thermo-ionisation du Pb.



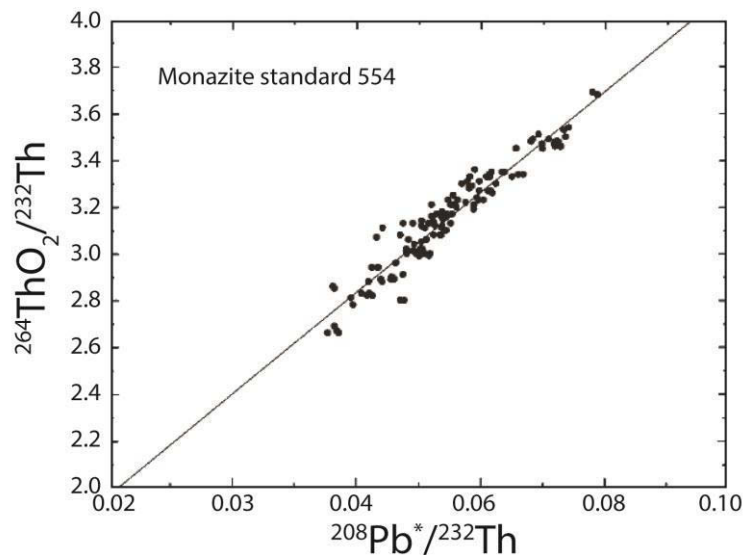
**Figure 2-2 :** Schéma de montage d'un monograin de monazite pour analyse TE-TIMS.

Cette technique d'analyse est beaucoup plus rapide que l'ID-TIMS car elle ne demande aucune préparation complexe. Par ailleurs, elle permet une datation mono-grain. Toutefois, seuls les âges Pb-Pb peuvent être calculés ce qui conduit à utiliser le TE-TIMS plutôt pour l'analyse de grains Précambriens. Cette technique est efficace dans le cas de grains concordants, mais les résultats deviennent beaucoup plus complexes à interpréter dans le cas de grains discordants, les âges correspondant alors à des minimas. C'est cette difficulté d'interprétation qui est en partie à l'origine de la disparition actuelle de cette technique.

### **2.1.3. Sonde ionique: SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) et SHRIMP (Secondary High Resolution Ion Mass Spectrometry)**

L'analyse à la sonde ionique consiste à bombarder un minéral grâce à un faisceau primaire d'ions ( $O^+$ ) avec une incidence d'environ  $45^\circ$ . Le bombardement va générer un faisceau d'ions secondaires qui vont être séparés en fonction de leur énergie et de leur rapport masse/charge grâce à deux secteurs électrostatique et magnétique, puis mesurés par le système de détection (mono ou multi-collection).

La détermination des rapports Pb/Pb est relativement directe, mais celle des rapports U/Pb et Th/Pb est plus complexe du fait d'une forte variation entre les rapports mesurés et les rapports réels. Ceci s'explique par une différence d'ionisation importante entre les différents éléments au cours du temps. Pour corriger ce problème, il est nécessaire de réaliser une droite de calibration en se basant sur la relation linéaire empirique entre le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et le rapport  $\text{UO}^+/\text{U}^+$  et  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  vs  $\text{ThO}_2^+/\text{Th}^+$  (Harrison et al., 1999). Cette courbe est créée par l'analyse régulière au cours de la session d'analyse d'un standard dont les rapports Pb/Th et Pb/U sont connus et constants (Figure 2-3)



**Figure 2-3:** Droite de calibration expérimentale,  $^{264}\text{ThO}_2^+ / ^{232}\text{Th}^+$  vs  $^{208}\text{Pb}^* / ^{232}\text{Th}$ . Extrait de Harrison et al. (1999)

L'incertitude sur la calibration va induire une forte erreur analytique, ce qui explique en partie que cette méthode soit moins précise que l'ID-TIMS. Sa précision est de 0.5 à 5%, ce qui est similaire à celle du LA-ICP-MS.

Les analyses à la sonde ionique peuvent s'effectuer sur grains séparés et parfois même en lame-mince. Mais les échantillons inconnus et les standards devant être placés dans un même plot dont la surface est polie et de conductibilité constante, la lame-mince doit être au préalable découpée, pour être insérée dans le plot. Le temps d'analyse est d'environ 20 minutes par point d'analyse: ce qui est long par rapport à la microsonde électronique et au LA-ICP-MS. La taille du faisceau est réduite: 5 à 15  $\mu\text{m}$  dans le cas de la monazite, 20-30  $\mu\text{m}$  dans le cas du zircon. Ceci permet de faire des datations ponctuelles dans des grains isotopiquement zonés. La profondeur d'ablation ne dépasse pas 1-2  $\mu\text{m}$  ce qui en fait une méthode quasiment non-destructive et une analyse en deux dimensions.

#### 2.1.4. La microsonde électronique.

La datation de la monazite par microsonde électronique a été fortement développée par Suzuki et Adachi (1991 et 1994), Montel et al. (1996) et Williams et al., (1999). La microsonde électronique ne mesurant pas des rapports isotopiques, la méthode repose sur la mesure de concentrations en U, Th et Pb. La monazite étant riche en Th en U, il est considéré qu'au bout d'une centaine de millions d'années environ, elle aura accumulé dans son réseau cristallin suffisamment de Pb radiogénique pour qu'il puisse être mesuré à la microsonde électronique. A partir des concentrations en U, Th et Pb, il est alors possible de calculer l'âge de la monazite via l'équation suivante, en considérant que la majorité du Pb est composée de  $^{208}\text{Pb}$  :

$$\frac{Pb}{208} = \left[ \frac{Th}{232} (e^{\lambda_{232}t} - 1) \right] + \left[ \frac{U}{238} * 0.9928 (e^{\lambda_{238}t} - 1) \right] + \left[ \frac{U}{235} * 0.0072 (e^{\lambda_{235}t} - 1) \right].$$

Avec Pb, Th et U, les concentrations de ces éléments en ppm; t, l'âge en année ;  $\lambda^{232}$ ,  $\lambda^{238}$ ,  $\lambda^{235}$  les constantes de décroissance radioactive du  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}$ .

Les âges calculés sont significatifs uniquement si (1) la teneur en Pb commun incorporé au cours de la cristallisation est négligeable et (2) si la teneur en U, Th et Pb n'a pas été modifiée au cours du temps, c'est-à-dire que le système soit clos. Ceci implique que le système U-Th-Pb soit concordant, ce qui n'est pas systématiquement le cas. Par ailleurs, la précision de la mesure va dépendre fortement de la concentration en Pb: l'erreur statistique globale pour une monazite hercynienne est d'environ 20 Ma.

Le grand avantage de cette méthode est de permettre l'étude de monazites directement dans leur contexte pétrologique, en lame-mince. De plus, l'utilisation d'un faisceau de taille très réduite (1µm) permet de dater précisément des monazites présentant des zonations complexes. La méthode est peu onéreuse et rapide (environ 4-5 min par analyse). Par ailleurs, les analyses sont non destructives, ce qui permet une réutilisation des monazites.

Cette méthode offre une résolution spatiale inégalée, permettant de résoudre des problèmes géologiques complexes, sans néanmoins fournir la précision analytique de l'ID-TIMS, de la SIMS ou du laser. Mais son inconvénient majeur est de ne fournir que des âges apparents.

#### **2.1.5. LA-ICP-MS**

La datation par LA-ICP-MS consiste à échantillonner un minéral à l'aide d'un faisceau laser. Les aérosols résultants sont ensuite envoyés dans une torche à plasma (10 000K) pour être ionisés. Le spectromètre de masse (quadripolaire ou magnétique) va séparer les ions en fonction du rapport masse/charge puis le signal sera détecté par un dispositif mono ou multi-collection. Le fonctionnement du LA-ICP-MS est développé dans le paragraphe §2.2.

Le LA-ICP-MS permet de mesurer les rapports isotopiques  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ . Avec un spectromètre de masse quadripolaire, le  $^{204}\text{Pb}$  est mal mesuré du fait d'interférences avec le  $^{204}\text{Hg}$ . Par contre les spectromètres de masse Haute-résolution ou à multi-collection permettent de le mesurer et donc de corriger les analyses du

Pb commun. L'analyse peut s'effectuer sur grains séparés ou en lame-mince et ne nécessite donc pas une préparation préalable. De plus le temps d'analyse est le plus court de toutes les méthodes utilisées: entre 1 ou 2 min, mesure du bruit de fond incluse. Dans sa configuration actuelle, l'instrument utilisé au LMV ne peut réaliser des spots de taille inférieure à 5µm. Le système d'ablation laser NWR193UC de chez ESI permet de faire des analyses de 1µm de diamètre. La profondeur d'ablation est plus importante que dans le cas de la sonde ionique: environ 3-4µm pour un spot de 5µm dans nos conditions d'analyse. Ceci nécessite un suivi en temps réel du signal reçu pour vérifier que le laser ne rencontre pas des inclusions ou des hétérogénéités chimiques. Cette méthode est globalement aussi précise que la sonde ionique avec une précision de l'ordre de 0.5-6% (Figure 2-1).

Le LA-ICP-MS est donc un outil performant pour dater des monazites, directement dans leur contexte pétrologique, car il allie une résolution spatiale proche de celle de la microsonde électronique à une précision analytique similaire à la celle de la SIMS.

## **2.2. L'acquisition des données au LA-ICP-MS**

### ***2.2.1. Fonctionnement du LA-ICP-MS***

Le LA-ICP-MS est constitué de trois composants essentiels: (1) le système d'ablation laser (2) la torche plasma et (3) le spectromètre de masse (Figure 2-4). Le but de ce paragraphe n'étant pas de faire une revue des différents types de laser et ICP-MS disponibles sur le marché, nous nous limiterons à la description du système utilisé au cours de cette thèse, à savoir un système d'ablation laser excimer 193 nm (Resonetics Resolution M50) couplé à un ICP-MS quadripolaire (Agilent 7500 CS).

Le laser utilisé est un Excimer. Le faisceau se forme suite à l'excitation électrique d'un mélange dimère de gaz rare (Ar, Kr ou Xe) et d'halogène (F, Cl ou Br) qui pour retrouver son état stable émet des UV. La création du faisceau laser s'effectue dans la cavité

de résonnance: du gaz ArF (premix) est soumis à une impulsion électrique via des électrodes permettant l'émission de lumière de longueur d'onde 193 nm. Des miroirs polis et diélectriques permettent de transformer le rayonnement continu en impulsions de courtes durées (4-5 ns) mais de forte énergie (jusqu'à 8 mJ avec le laser ATL 300SI).

Le faisceau laser pulsé est ensuite focalisé dans le chemin optique sous flux de N<sub>2</sub> jusqu'à atteindre la cellule d'ablation à double volume ou a été préalablement introduit le porte-échantillon contenant l'échantillon à analyser (en plot ou lame-mince). Dans le cas du système d'ablation utilisé au LMV (Resonetics), la cellule d'ablation contient un cône d'ablation de taille réduite (0,5 cm<sup>3</sup>). C'est dans celui-ci que le faisceau laser est conduit. Au contact de l'échantillon, l'énergie du faisceau laser va induire l'éjection d'aérosol.

Les particules ablatées sont conduites par un gaz porteur (He) jusqu'à la torche plasma. A la sortie de la cellule d'ablation, N<sub>2</sub> et Ar sont ajoutés afin d'optimiser le signal au cours de l'analyse par ICP-MS. Dans la torche à plasma d'Ar, les aérosols sont atomisés et ionisés à haute température (~10000K). Lors de cette étape le fractionnement des ions crée un biais de masse (cf: §2.2.2). Les ions sont ensuite focalisés et accélérés jusqu'au spectromètre de masse quadripolaire; ils passent ainsi d'une pression atmosphérique à 10<sup>-4</sup>hPa.

Le spectromètre est composé d'un analyseur quadripolaire et d'un détecteur. L'analyseur quadripolaire permet de séparer les ions de masses différentes. Il est constitué de quatre barreaux alimentés électriquement par paires opposées. A un courant particulier appliqué aux barreaux, un seul type d'ion, caractérisé par un rapport masse/charge précis, aura une trajectoire rectiligne lui permettant de traverser le quadripôle et d'atteindre l'analyseur. Le champ électrostatique du quadripôle peut varier très rapidement, ce qui permet un balayage de quelques millisecondes sur chaque pic. Une fois séparés, les ions sont envoyés jusqu'au détecteur qui permet de mesurer le nombre d'impacts d'ions par unité de temps pour chaque



isotope. On obtient ainsi un spectre temporel du nombre de coups reçus par unité de temps pour chaque ion/ isotope.

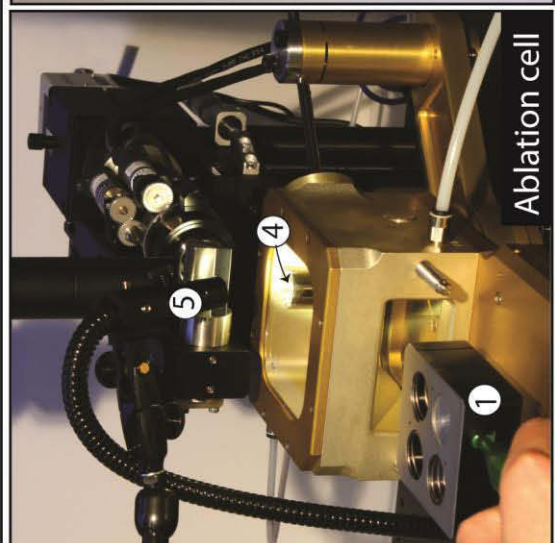
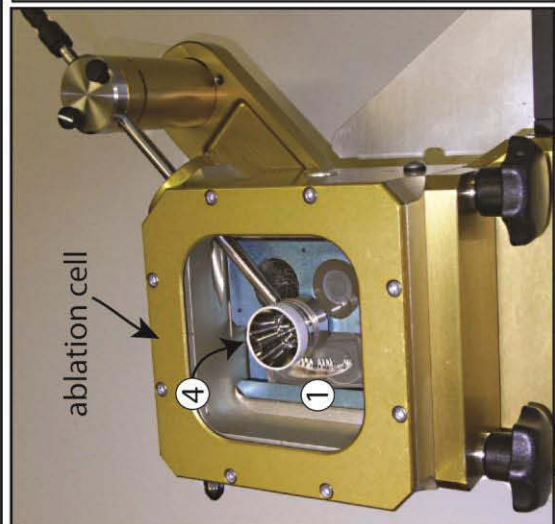
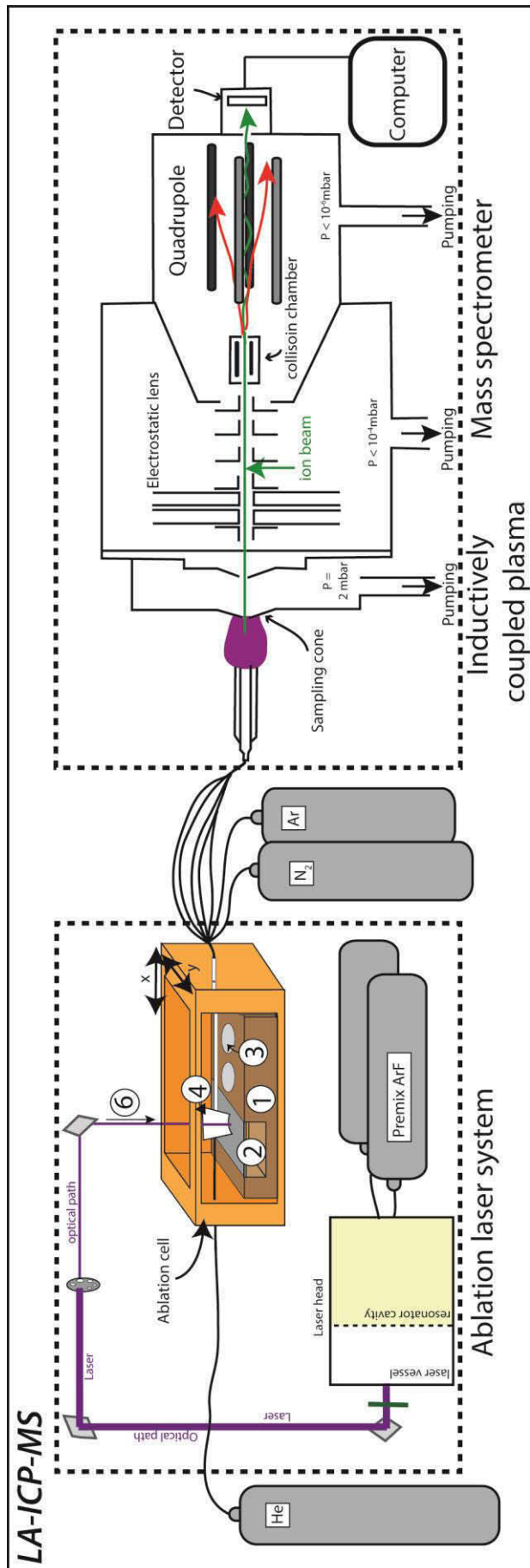
### 2.2.2. *Le biais de masse ou discrimination en masse.*

Une mesure précise de la composition isotopique d'un élément par spectrométrie de masse nécessite de corriger du biais induit par la discrimination de masse. Celle-ci s'opère dans la torche plasma du fait d'un meilleur rendement d'ionisation des éléments lourds par rapport aux éléments légers. Le biais en masse est indépendant des propriétés physiques et chimiques du minéral analysé. La correction s'effectue par la loi exponentielle suivante :

$$R_m = R_v \cdot \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^\beta$$

Où  $R_m$  représente la valeur du rapport mesuré,  $R_v$  la valeur réelle de ce rapport dans l'échantillon,  $m_1$  et  $m_2$  les masses atomiques des deux éléments impliqués dans le rapport  $R$  et  $\beta$  le facteur de discrimination de masse, dont la valeur est dépendante des conditions analytiques. Dans un ICP-MS à quadripôle, le biais de masse est d'environ 0.15 à 0.20 % alors que dans un ICP-MS à secteur magnétique il sera plus faible de 0.03% à 0.10%. Ceci s'explique par une moins bonne transmission des ions dans le quadripôle du fait de l'utilisation d'un faisceau moins énergétique qui permet de mieux séparer les masses. Alors qu'avec le secteur magnétique, le faisceau a une plus haute énergie permettant une meilleure transmission des ions (Ulianov et al., 2012).

**Figure 2-4** (page suivante) : *Schéma du LA-ICP-MS et photos de la cellule d'ablation à double volume et du LA-ICP-MS. Les explications relatives au fonctionnement du LA-ICP-MS sont fournies dans le § 2.2.1. (1) porte-échantillon ; (2) lame-mince ; (3) plot en résine ; (4) cône d'ablation ; (5) caméra permettant de visualiser les échantillons dans la cellule d'ablation ; (6) faisceau laser pénétrant dans le cône d'ablation pour ablater l'échantillon se situant à la verticale.*



### ***2.2.3. Le fractionnement chimique ou inter-élémentaire au cours de l'ablation***

Au cours de l'ablation laser, les éléments chimiques tendent à se comporter différemment en fonction de leurs propriétés intrinsèques. En conséquence, les aérosols résultant de l'ablation ne reflètent pas la stoechiométrie initiale de l'échantillon analysé : il y a fractionnement chimique au cours du temps. Ainsi Fryer et al. (1994) ont montré qu'au cours d'une ablation prolongée, le Pb est progressivement enrichi dans le produit d'ablation contrairement à l'U et au Th qui sont appauvris. Cette différence de comportement peut avoir une influence très importante sur la datation, entraînant une augmentation des rapports U/Pb et Th/Pb au cours de l'analyse. Cette différence de comportement entre les éléments chimiques peut s'expliquer par le caractère réfractaire de l'U et du Th et volatil du Pb: au cours de l'ablation l'U et le Th tendent à se condenser sur les parois du trou et à former de grosses particules, tandis que le Pb est évacué facilement vers la torche à plasma (Eggings, 1998). Selon Paton et al. (2010) le rapport Th/Pb est moins affecté par le fractionnement inter-élémentaire que le rapport U/Pb.

Les progrès techniques ont permis de diminuer le fractionnement isotopique via la mise au point (1) de cellules d'ablation à double volume, (2) de laser à durée d'impulsions ultra-courtes, ou encore l'utilisation (3) d'He plutôt que d'Argon. A cela s'ajoute la possibilité qu'offrent les lasers d'optimiser (4) les paramètres d'ablation en fonction du type d'analyse effectué. Par ailleurs, l'utilisation de standards naturels de même matrice que l'échantillon (5) permet de corriger le fractionnement, tout comme le « standard bracketing ».

#### **(1) Double cellule d'ablation**

Originellement, les cellules d'ablation étaient cylindriques (diamètre 5-10cm, hauteur 2-3cm). Le flux de gaz entrant et sortait de manière opposée par les parois du cylindre. De la position de l'échantillon dans le cylindre en x-y-z dépendait un fractionnement U-Pb et un

temps d'évacuation des particules différents. Le niveau de signal était aussi dépendant de la position de l'échantillon. On avait donc des fractionnements U/Pb différents d'un échantillon à l'autre et de l'échantillon au standard (cas des cellules Geolas). Les cellules ont ensuite été miniaturisées et des systèmes de multi-injection de l'He ont été installés (New Wave SuperCell). Ceci a permis de diminuer le fractionnement et le temps d'évacuation de particules, mais a fortement réduit la quantité d'échantillons pouvant être mis dans la cellule.

Les cellules à double volume actuelles qui équipent les principaux constructeurs (Resonetics, ESI, Photon Machines) disposent d'un compartiment inférieur de grande taille (10x15cm maximum) qui peut contenir tout type d'échantillons (lame-mince, plots). L'ablation se réalise via un cône qui vient effleurer l'échantillon et par lequel passe le faisceau laser, constituant ainsi une mini cellule d'ablation ( $<0.5\text{cm}^3$ ). Celle-ci est systématiquement alignée avec le faisceau laser et se déplace en tous points des échantillons. Elle assure une ablation reproductible et optimale, et une évacuation instantanée des particules d'ablation.

## (2) Longueur d'onde et durée d'impulsions.

Les tout premiers lasers émettaient dans l'infra-rouge de manière continue. Ceci induisait un fractionnement chimique important et variable au cours de l'ablation. Le développement des lasers à courte durée d'impulsion (nanosecondes) et la diminution de la longueur d'onde (1064 nm  $\rightarrow$  266 nm  $\rightarrow$  193nm) ont permis de réduire fortement le fractionnement (Eggins, 1998) du fait d'une diminution de la taille des particules permettant une meilleure évacuation de celle-ci par le gaz porteur.

Cette dernière décennie, une nouvelle génération de lasers à impulsion ultra-courte (femto-seconde) a fait son apparition sur le marché. Ce type de laser permet de réduire significativement le fractionnement chimique par suppression des effets thermiques qui

pouvaient exister dans le cas des autres lasers (Poitrasson et al., 2003; Horn et Von Blanckenburg, 2007; D'Abzac et al, 2011).

### (3) Choix du gaz dans la cellule d'ablation

Le fractionnement chimique peut également être réduit par le choix du gaz qui sert à transporter les particules ablatées de la cellule d'ablation à la torche plasma : certains sont de meilleurs gaz porteurs que d'autres. C'est le cas de l'He dont l'utilisation est préférée à celle de l'Ar. Ceci peut s'expliquer par leurs caractéristiques intrinsèques (Claverie, 2009 et références qui y sont citées): (1) un gaz porteur ayant un faible potentiel d'ionisation, tel que l'Ar, va tendre à créer un plasma à la surface de l'échantillon. Ce plasma va faire écran au laser et aux particules et favoriser le fractionnement. L'He étant caractérisé par un plus fort potentiel d'ionisation (1,5 fois plus important que l'Ar), il limite fortement la taille du plasma, ce qui facilite l'évacuation des particules vers la torche. (2) Plus la masse atomique d'un gaz est importante, plus les risques de collision avec les autres particules (gaz et échantillons) augmentent. Ceci favorise la formation de particules de grande taille qui sont bien moins facilement évacuées de la cellule d'ablation que les plus petites. Or l'He a une masse atomique 10 fois plus faible que celles de l'Ar, ce qui limite la formation de grosses particules (Claverie, 2009). (3) La forte conductivité thermique de l'He (10 fois celle de l'Ar) permet de refroidir et donc de réduire la taille du plasma qui se crée à la surface de l'échantillon lors de l'ablation. Ceci limite fortement la croissance des particules par condensation, et donc facilite leur évacuation (Horn et Günther, 2003).

### (4) Taille de spot, énergie et fréquence d'ablation

Pour réduire le fractionnement inter-élémentaire, il est nécessaire de jouer sur les paramètres d'ablation que sont la taille du spot, la densité d'énergie du faisceau et la

fréquence d'ablation. De manière générale, le fractionnement est fonction du rapport profondeur/diamètre du cratère: il sera d'autant plus faible que le rapport est proche ou inférieur à 1. En effet, un cratère profond et étroit favorise fortement la condensation des éléments réfractaires sur ses parois, réduisant ainsi leur évacuation vers l'ICP-MS. Il en résulte que plus la largeur du faisceau est faible et la fréquence d'ablation élevée, plus le fractionnement est important. Une énergie élevée favorise également le fractionnement en augmentant les effets thermiques. Toutefois son impact sur le fractionnement est moindre que celui de la fréquence.

Plusieurs sessions d'analyse d'une même monazite (Moacyr) de composition isotopique connue ont été réalisées en faisant varier pour chaque session soit la taille du faisceau, soit l'énergie, soit la fréquence d'ablation (Tableau 2-1). Les valeurs des rapports isotopiques ont été comparées avec les valeurs obtenues à l'ID-TIMS par Gasquet et al. (2010) afin de calculer le fractionnement selon l'équation suivante :

$$F = [(R_{MES} - R_{TH}) / R_{TH}] * 100 \quad (1)$$

avec  $R_{MES}$ , la moyenne du rapport isotopique ( $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ou  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  ou  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ) mesuré pendant une analyse, et  $R_{TH}$ , le même rapport isotopique mesuré à l'ID-TIMS par Gasquet et al. (2010) :  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 0.08253$ ;  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} = 0.05653$ ;  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th} = 0.2525$  (calculé).

Le tableau 2-1 confirme que plus la largeur du cratère d'ablation est faible, plus le fractionnement est important quel que soit le système isotopique considéré. De même un cratère profond, favorisé par une énergie et une fréquence d'ablation élevée, entraîne le fractionnement inter-élémentaire. Notons que le fractionnement inter-élémentaire de la monazite en fonction de ces différents paramètres est toutefois mal connu et nécessiterait de plus amples investigations.

Il ne faut pas oublier que la précision d'une analyse dépend également de la quantité de signal reçue par le détecteur pour chaque isotope analysé. Il peut donc s'avérer nécessaire d'ajuster ces paramètres si la monazite analysée est pauvre en Pb afin de mesurer correctement cet élément. De même, dans le cas d'une monazite zonée, il peut être nécessaire de fortement réduire la taille du faisceau pour n'analyser qu'une seule zone à la fois. Il est donc nécessaire de concilier ces différents aspects (diminution du fractionnement et gain de signal) lors du réglage des paramètres d'ablation, tout en gardant la meilleure précision analytique possible.

$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	6mJ	$\sigma$ (%)	4mJ	$\sigma$ (%)
9 $\mu\text{m}$	-33	1.9	-21	1.9
11 $\mu\text{m}$	-27	4.4	-20	3.1
15 $\mu\text{m}$	-	-	-19	2.4

$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	6mJ	$\sigma$ (%)	4mJ	$\sigma$ (%)
9 $\mu\text{m}$	-28	1.7	-15	2.6
11 $\mu\text{m}$	-21	4.4	-15	3.2
15 $\mu\text{m}$	-	-	-14	2.2

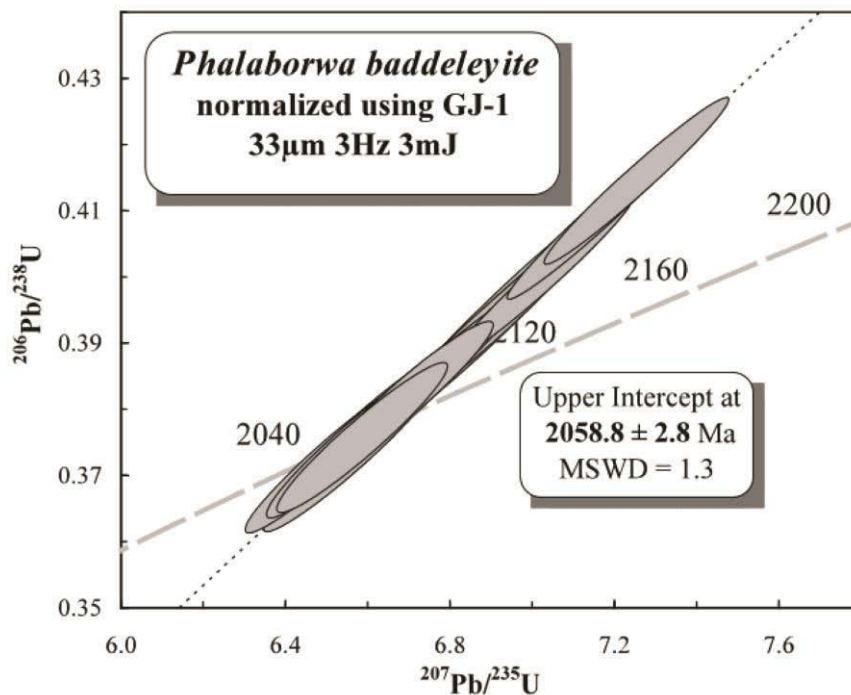
$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	6mJ	$\sigma$ (%)	4mJ	$\sigma$ (%)
9 $\mu\text{m}$	-25	0.4	-18	1.2
11 $\mu\text{m}$	-23	2.3	-20	1.7
15 $\mu\text{m}$	-	-	-20	1

**Tableau 2-1:** Fractionnement (en %) des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  en fonction de l'énergie et de la taille du faisceau laser. La fréquence d'ablation est fixée à 1hz.

#### (5) Standards et effet de matrice.

Le fractionnement inter-élémentaire résulte également de l'effet de matrice : deux matériaux cristallographiquement différents n'ont pas le même comportement vis-à-vis de l'ablation laser, en régime nano-seconde. Ceci va induire un fractionnement différent. Prenons pour exemple le cas des baddeleyites ( $\text{ZrO}_2$ ): à défaut d'un standard naturel concordant, elles

sont communément standardisées avec des zircons. Cette pratique induit une augmentation apparente du rapport Pb/U, ces deux éléments ayant un comportement différent vis à vis de l'ablation selon qu'ils sont dans un zircon plutôt que dans une baddeleyite. En conséquence, les âges U-Pb vont se positionner au-dessus de la concordia: ils sont dits « reverse discordant » (Figure 2-5). Toutefois, ce fractionnement inter-élémentaire n'affectera pas les âges  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  qui demeurent parfaitement valides et peuvent donc être utilisés.



**Figure 2-5:** Diagramme concordia  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  vs  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  dans lequel ont été reportées des analyses isotopiques de baddeleyites normalisées avec un zircon (91500). Figure extraite de Rizo et al. (2012).

Pour éviter cet effet de matrice, il est nécessaire de standardiser les analyses avec un standard naturel présentant la même structure cristalline et une composition chimique similaire à celle de l'échantillon. Ainsi dans le cas de la monazite, on utilise des monazites de composition isotopique homogène connue (Moacyr, Manangouty, C83-32, cf §2.3.) plutôt que des verres synthétiques. Il en est de même pour les zircons et les rutiles. On notera toutefois qu'à l'institut de Géosciences de l'université de Francfort, les monazites sont

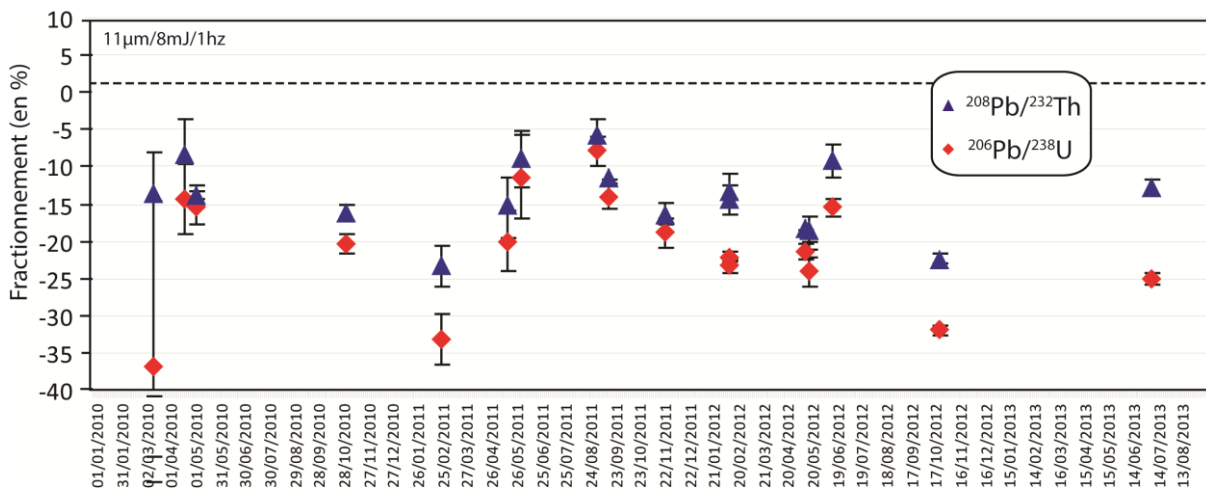


standardisées avec le zircon GJ1, sans qu'il n'y ait à priori d'effets de matrice perturbant les âges U-Pb (Millonig et al., 2012; Sindern et al., 2012).

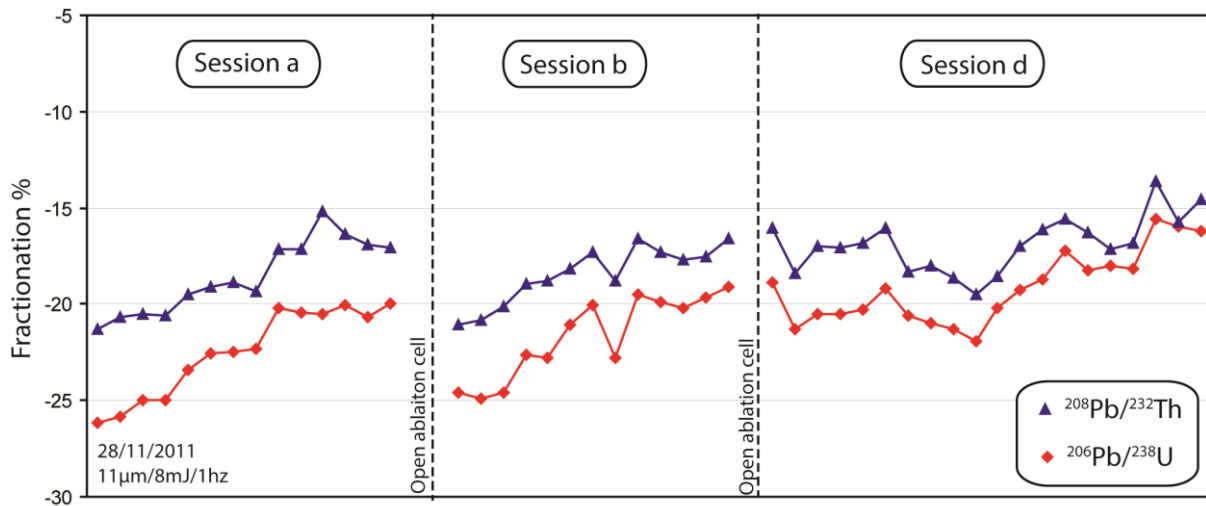
#### (6) Variations du fractionnement au cours du temps.

Une compilation des analyses obtenues sur la monazite Moacyr (standard utilisé à chaque session d'analyse de monazite) a permis de mettre en évidence que le fractionnement isotopique a fortement varié au cours de ces trois dernières années.

Cette compilation de données montre qu'en trois ans (Figure 2-6), pour des paramètres d'ablation identique (11  $\mu\text{m}/8\text{mJ}/1\text{hz}$ ), le fractionnement inter-élémentaire varie cycliquement, avec des périodes de faible fractionnement (-8% sur  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ , le 7 sept 2011) et des périodes de fort fractionnement (-32% le 18 octobre 2012). Par contre, à l'échelle d'une journée, le fractionnement tend à diminuer (Figure 2-7). Ceci est à corrélérer avec la diminution du taux d'oxyde au cours de la journée. L'ouverture de la cellule d'ablation entre chaque session d'analyse induit une légère ré-augmentation du fractionnement certainement due à l'introduction d'air dans la cellule d'ablation.



**Figure 2-6:** Evolution du fractionnement (en %, erreur  $1\sigma$ ) des rapports isotopiques  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  entre 2010 et 2013.



**Figure 2-7:** Evolution du fractionnement (en %) des rapports  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  au cours d'une journée d'analyse. On notera qu'après chaque ouverture de la cellule d'ablation, le fractionnement augmente à nouveau.

#### 2.2.4. Les interférences de masse.

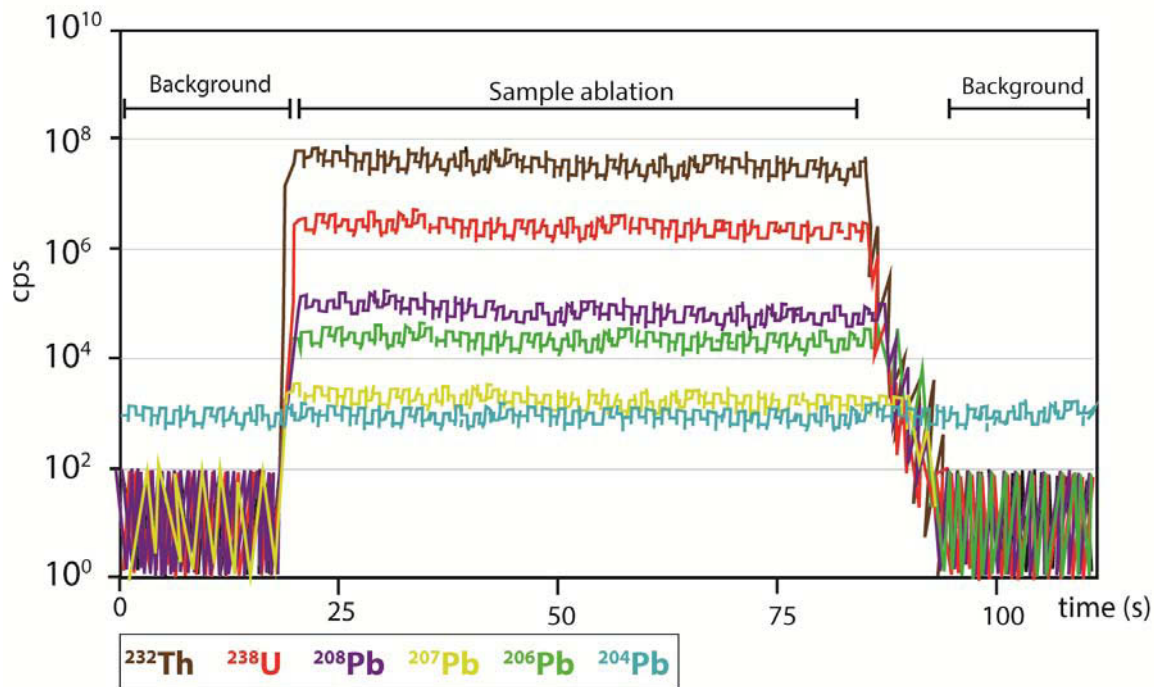
La séparation des isotopes dans le spectromètre de masse s'effectue en fonction de leur masse. Or, il peut y avoir des interférences de masse entre isotopes de même masse mais d'éléments chimiques différents. C'est le cas par exemple du  $^{40}\text{K}$  et du  $^{40}\text{Ar}$ .

Dans le cas de la datation U-Th-Pb, il n'y a pas d'interférence sauf pour le  $^{204}\text{Pb}$ , qui est normalement utilisé pour corriger les analyses du Pb commun, cet isotope n'étant pas radiogénique. L'ionisation de l'Ar dans la torche plasma favorise l'émission de  $^{204}\text{Hg}$  présent dans le gaz qui ne peut donc pas être dissocié du  $^{204}\text{Pb}$  par l'ICP-MS quadripolaire. La teneur en  $^{204}\text{Pb}$  (de quelques coups par seconde à la dizaine de coups par seconde) des monazites étant bien inférieure à la teneur en  $^{204}\text{Hg}$  du bruit de fond (environ 1000 coups par seconde), il n'est pas possible de mesurer précisément cet isotope du Pb. Théoriquement, il serait possible de calculer la valeur du  $^{204}\text{Pb}$  en mesurant le  $^{202}\text{Hg}$  puisque le rapport  $^{202}\text{Hg}/^{204}\text{Hg}$  est une constante. Toutefois ceci impliquerait d'éliminer 80% du Hg par filtration du gaz. De plus, il est nécessaire que le  $^{204}\text{Pb}$  soit abondant car si ce n'est pas le cas, la résolution de l'ICP-MS quadripolaire que nous utilisons au LMV ne permettra pas de mesurer assez précisément le

$^{204}\text{Hg}$  pour en extraire la valeur précise du  $^{204}\text{Pb}$ . Un ICP-MS Haute-Résolution ou un ICPMS triple quadripôle (Agilent 8800) devrait permettre de résoudre cette difficulté.

### **2.2.5. Déroulement d'une session d'analyses et traitement des données**

Avant toute session d'analyse, l'alignement des instruments et la calibration en masse sont réalisés en utilisant le verre synthétique NIST SRM 612 via un contrôle de la sensibilité sur la masse  $^{238}\text{U}$  (25000 cps/ppm pour un faisceau de 44 $\mu\text{m}$ , 10Hz et 8mJ) et une minimisation du ratio  $\text{ThO}^+/\text{Th}^+$  à une valeur inférieure à 1%. Au cours d'une analyse, le signal est acquis sur 6 masses différentes :  $^{204}(\text{Pb}+\text{Hg})$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ . Le  $^{235}\text{U}$  est calculé sur la base du rapport  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,88$ . L'intensité du signal obtenue pour  $^{204}(\text{Pb}+\text{Hg})$  permet de visualiser la présence ou non de Pb commun dans les échantillons analysés bien qu'il n'y ait pas de corrections. Une analyse se divise en trois périodes (Figure 2-8): (1) mesure du bruit de fond par l'ICP-MS (laser éteint) pendant 20s; (2) analyse de l'échantillon ablaté par le laser, pendant 60s ; (3) analyse du bruit de fond pendant une vingtaine de secondes, laser éteint afin que celui-ci revienne à sa valeur d'origine avant de commencer l'analyse suivante (Figure 2-8). Les données sont corrigées du fractionnement et du biais de masse par « standard bracketing » (= interpolation linéaire entre deux standards). Ainsi, une session analytique commence et se termine par deux analyses de deux standards naturels, Moacyr (Cruz et al., 1996 ; Seydoux-Guillaume et al., 2002) et Manangoutry. L'un sert à effectuer la calibration tandis que le second est traité comme un inconnu et sert à vérifier la justesse de la correction effectuée par le premier standard. Au cours de l'analyse des échantillons, on intercale trois mesures du standard de calibration toutes les six analyses de l'échantillon inconnu. Dans le cas de datation sur rutile ou zircon, les standards utilisés sont GJ1 (Jackson et al., 2004) et 91500 (Wiedenbeck, 1995). Au cours d'une session d'analyse, on intercale deux mesures du standard de calibration toutes les huit analyses de l'échantillon inconnu.



**Figure 2-8:** Déroulement d'une session d'analyse de 2 minutes : 20 secondes de mesure du bruit de fond de l'ICP-MS, laser éteint; puis environ 60-70 secondes d'analyse de l'échantillon ; et enfin une trentaine de secondes de mesure du bruit de fond, laser éteint, afin que le signal retrouve sa valeur originelle.

Une fois la session analytique achevée, les signaux bruts sont traités avec le logiciel Glitter® (van Achterbergh et al., 2001). Glitter® permet de visualiser la qualité du signal en coups/seconde pour chaque isotope mais aussi de calculer par « standard bracketing » les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  et les âges correspondants. Pour cela, il est nécessaire d'identifier et de contrôler les analyses de standard: celles qui ne fournissent pas les bons rapports Th/Pb et U/Pb sont éliminées afin qu'elles ne soient pas utilisées pour la calibration. Dans un second temps, il faut déterminer la plage de signal correspondant au bruit de fond et celle qui servira à calculer l'âge de l'échantillon. Celle-ci doit être la plus stable et la plus large possible pour l'ensemble des rapports isotopiques considérés. Cette étape est essentielle notamment dans le cas de signaux complexes résultants de fortes hétérogénéités ou de la présence de Pb commun dans l'échantillon analysé.

Une compilation des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  du standard Moacyr, mesurés au LA-ICP-MS au cours de cette thèse, fournit une moyenne brute respectivement de 0,08252

$\pm 1.0\%$  ( $1\sigma$ ) et  $0,02525 \pm 0.23 \%$  ( $1\sigma$ ). Pour Manangoutry la moyenne du rapport  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  est  $0,08816 \pm 1.39 \%$  ( $1\sigma$ ), et celle de  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  est  $0.02782 \pm 0.23 \%$  ( $1\sigma$ ). Les écarts-types montrent la bonne reproductibilité des analyses de Manangoutry. Les valeurs mesurées à l'ID-TIMS sont 0,08991 pour le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et pour 0,02784 pour le rapport  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ .

### 2.3. Les standards

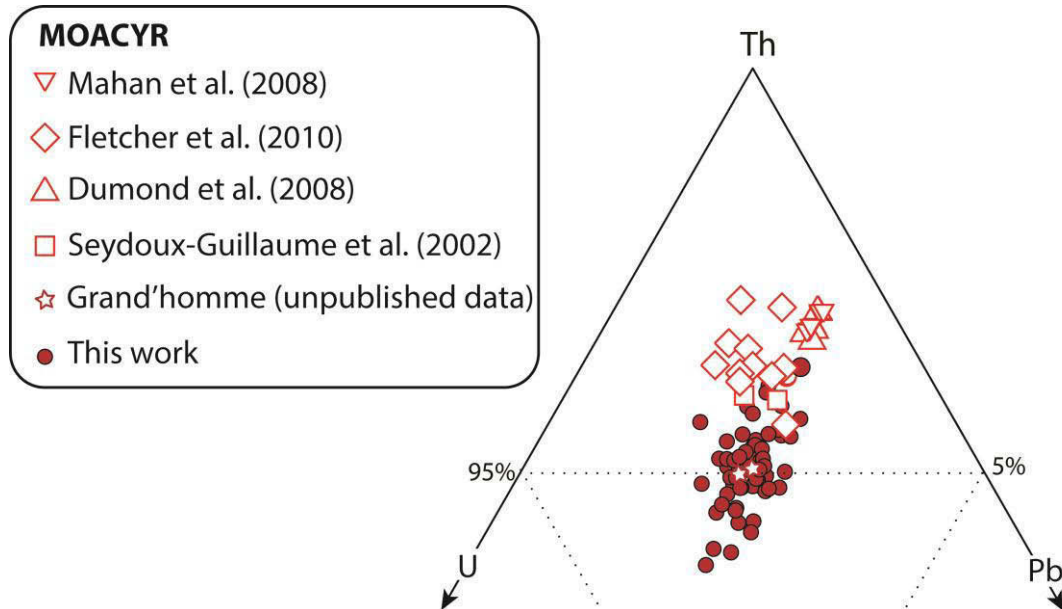
Dans la littérature, un grand nombre de monazites naturelles sont utilisées comme standard. Au Laboratoire Magmas et Volcans, trois standards sont utilisés: Moacyr (Seydoux-Guillaume et al. (2002) âgé de 504 Ma (âge  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ , Gasquet et al., 2010, Fletcher et al., 2010), et Manangoutry âgé de 555 Ma (Paquette et Tiepolo, 2007). Depuis 2013, le laboratoire utilise un troisième standard: C83-32 âgé de 2681 Ma (Corfu, 1988). Ce sous-chapitre a pour but de présenter leurs avantages et inconvénients.

#### 2.3.1. Moacyr

La monazite Moacyr a été extraite d'une pegmatite provenant de la région d'Itambe au Brésil (Cruz et al, 1998). Moacyr correspond en fait à plusieurs grains distincts de taille pluricentimétrique. Sa caractérisation a été effectuée pour la première fois par Seydoux-Guillaume et al. (2002a,b) qui reportent une composition chimique homogène mesurée à la microsonde électronique (U : 1300 ppm ; Pb : 1600 ppm ; Pb : 69200 ppm) et un âge U/Pb de 474 Ma mesuré par ID-TIMS. Aucune inclusion minérale ou fluide n'a été observée dans sa structure.

Un certain nombre d'auteurs utilisant Moacyr comme standard ont effectué des analyses complémentaires afin de mieux caractériser sa chimie et son âge (Dumond et al., 2008; Mahan et al., 2010; Gasquet et al., 2010; Fletcher et al., 2010; Spear et al., 2009, Annexe 2-A). On notera que dans Fletcher et al. (2010), Moacyr est appelée « french monazite » et correspondrait d'après les auteurs à la monazite Manangoutry. Pourtant, sa composition chimique et isotopique est bien celle de Moacyr. Dans chacune des études, le

fragment de Moacyr utilisé est homogène en U, Th et Pb (Tableau 2-2). Toutefois, d'une étude à l'autre les variations chimiques sont plus importantes (Figure 2-9). Mais, ces différences de concentration n'influent pas sur le rapport Th/Pb qui reste constant, suggérant que l'âge de la monazite ne varie pas d'un fragment à l'autre.



**Figure 2-9:** Diagramme ternaire (U, Th, Pb en ppm) de la composition de Moacyr dans différentes études. Les analyses ont été systématiquement effectuées à la microsonde électronique.

Les concentrations en LREE, Ca et Si sont parfaitement homogènes d'une étude à l'autre. Par contre l'Y, les MREE et les HREE présentent des différences de concentration très importantes (Figure 2-10). Ainsi, Mahan et al. (2010), Dumond et al. (2005) reportent des concentrations en Y, LREE et HREE, mesurées à la microsonde, deux fois plus élevées que dans Fletcher et al. (2010), Seydoux-Guillaume (2002) et nous-mêmes. Dans le cas de ces trois dernières publications, les fragments ont été fournis par Jean-Marc Montel, alors que ceux utilisés par Dumond et al. (2005) et Mahan et al. (2010) proviennent d'une source inconnue. Il est donc envisageable que les différences de composition chimique soient dues au fait que les fragments utilisés dans ces multiples études soit ne proviennent pas du même cristal de monazite ou de ma même pegmatite, soit résultent d'hétérogénéités chimiques intra-cristallines.

Cette hétérogénéité doit être prise en considération lorsque Moacyr est utilisée comme standard pour les analyses chimiques (LA-ICP-MS, EMPA). Il est impératif de bien connaître la composition chimie des fragments que l'on utilise, plutôt que de se reporter aux données de la littérature.

	Références	n	U (ppm)		Pb (ppm)		Th (ppm)	
			Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
EMP	Seydoux-Guillaume et al., 2002	?	1300	-	1600	-	69200	-
	Dumond et al., 2005	7	617	72	1498	35	63863	729
	Mahan et al., 2010	8	626	77	1501	23	63543	710
	Fletcher et al., 2010	11	1151	182	1165	252	61124	1188
	Grand'Homme (non publié)	55	1439	-	1573	-	55760	-
	Cette étude	66	1718	288	1676	261	64732	174
ID-TIMS	Seydoux-Guillaume et al., 2002	5	1137	172	1560	231	-	-
	Gasquet et al., 2010	14	986	67	1472	94	-	-
	Fletcher et al., 2010	2	911	131	1349	199	56534	8436

Tableau 2-2 : Concentrations en U, Pb et Th de la monazite Moacyr.

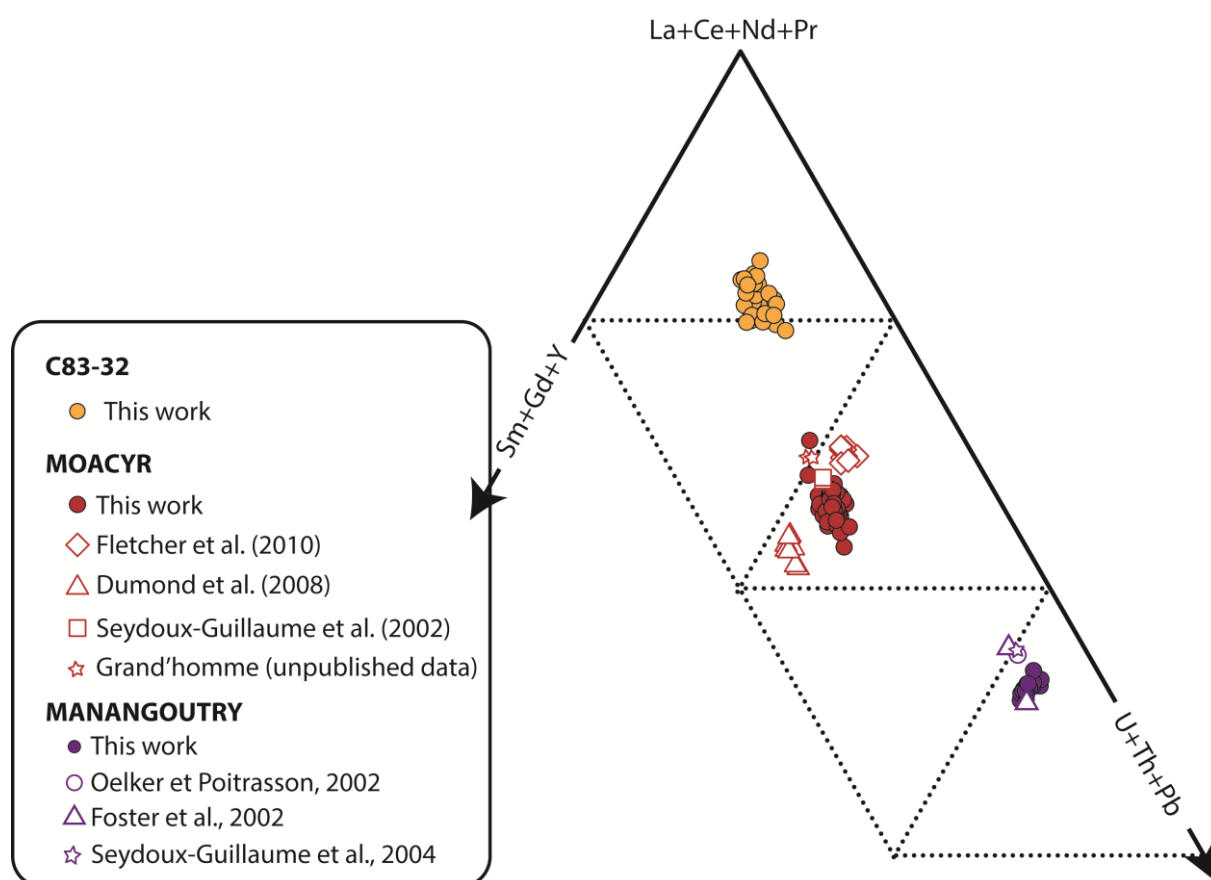


Figure 2-10: Diagramme ternaire La-Ce-Nd-Pr/U-Th-Pb/Sm-Gd-Y des monazites C83-32, Moacyr et Manangoutry.

Deux études récentes (Gasquet et al., 2010 et Fletcher et al., 2010) ont fourni des âges ID-TIMS de Moacyr (Figure 2-11, Tableau 2-3). Elles obtiennent respectivement,  $504.3 \pm 0.2$  et  $506.7 \pm 0.8$  Ma pour le système  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ;  $511.2 \pm 0.4$  et  $515.2 \pm 0.6$  Ma pour le système  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ . Ces analyses ne sont pas cohérentes avec celles obtenues par Seydoux-Guillaume et al. (2002) qui fournissent des âges 30 Ma plus jeunes. Seul l'âge  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  est similaire entre les différentes études: Seydoux-Guillaume et al., (2002) fournissent un âge de  $474 \pm 1$  Ma et Gasquet et al., (2010) de  $473.3 \pm 0.6$  Ma. Ces différences s'expliquent par le fait que les grains de monazite utilisés par Seydoux-Guillaume et al. (2002) étaient destinés à des manipulations expérimentales; c'est pourquoi ils avaient été abrasés mécaniquement puis nettoyés avec de l'acide avant l'analyse (0.1 mol de  $\text{HNO}_3$ ). Or, le nettoyage acide a probablement lessivé la monazite et induit une perte en Pb qui a résulté en un rajeunissement des âges U-Pb, sans modification du rapport  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . Les monazites de Gasquet et al. (2010) et Fletcher et al. (2010) n'ont pas subi toutes ces manipulations.

Gasquet et al. (2010) fournissent un âge de  $504 \pm 1$  Ma pour le système  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ , calculé sur la base du rapport  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ . Fletcher et al. (2010) confirment cet âge par analyse isotopique à l'ID-TIMS ( $506 \pm 1$  Ma).

W.J. Davis (Geological Survey of Canada) cité par Mahan et al (2010) et Dumond et al, (2008), fournit des âges U-Pb et Th-Pb mesurés à l'ID-TIMS identiques à ceux de Fletcher et al. (2010) et Gasquet et al. (2010). Sindern et al. (2012) ont réalisé des datations au LA-MC-ICPMS sur Moacyr en prenant comme standard un zircon (GJ1). Malgré les effets de matrice, ils obtiennent les mêmes âges  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  que dans les études précédents à l'ID-TIMS.



Références	Méthode	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ mean	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ mean	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ mean	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ mean
Mahan et al. (2010)	ID-TIMS	-	$506.7 \pm 0.8$	$515.2 \pm 0.6$	$506 \pm 1$
Gasquet et al. (2010)	ID-TIMS	$473.3 \pm 0.6$	$504.3 \pm 0.2$	$511.2 \pm 0.4$	-
Fletcher et al. (2010)	ID-TIMS	$470 \pm 3$	$506 \pm 1$	$514 \pm 1$	$504 \pm 1$
Seydoux-Guillaume et al. (2002)	ID-TIMS	$474 \pm 1$	-	-	-
Sindern et al. (2012)	LA-MC-ICP-MS	-	$506.3 \pm 6.3$	-	$505.3 \pm 5.3$

Tableau 2-3: Âges de la monazite Moacyr

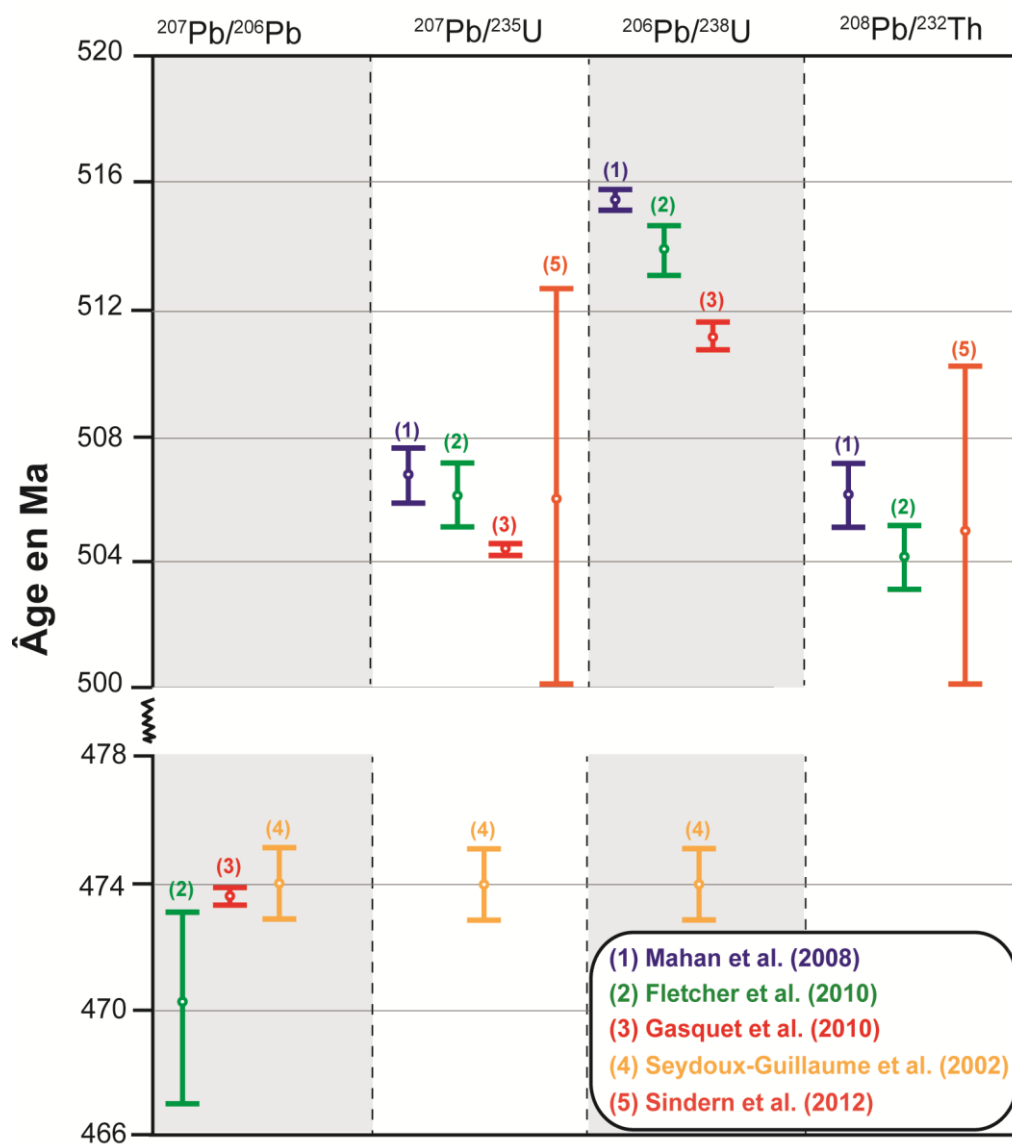


Figure 2-11: Âges  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  de la monazite Moacyr. Les bars d'erreurs sont à  $2\sigma$ . Les études (1), (2), (3) et (4) ont analysé Moacyr à l'ID-TIMS, tandis que l'étude (5) fournit un âge obtenu au LA-ICP-MC-MS (standardisation au zircon GJ1)

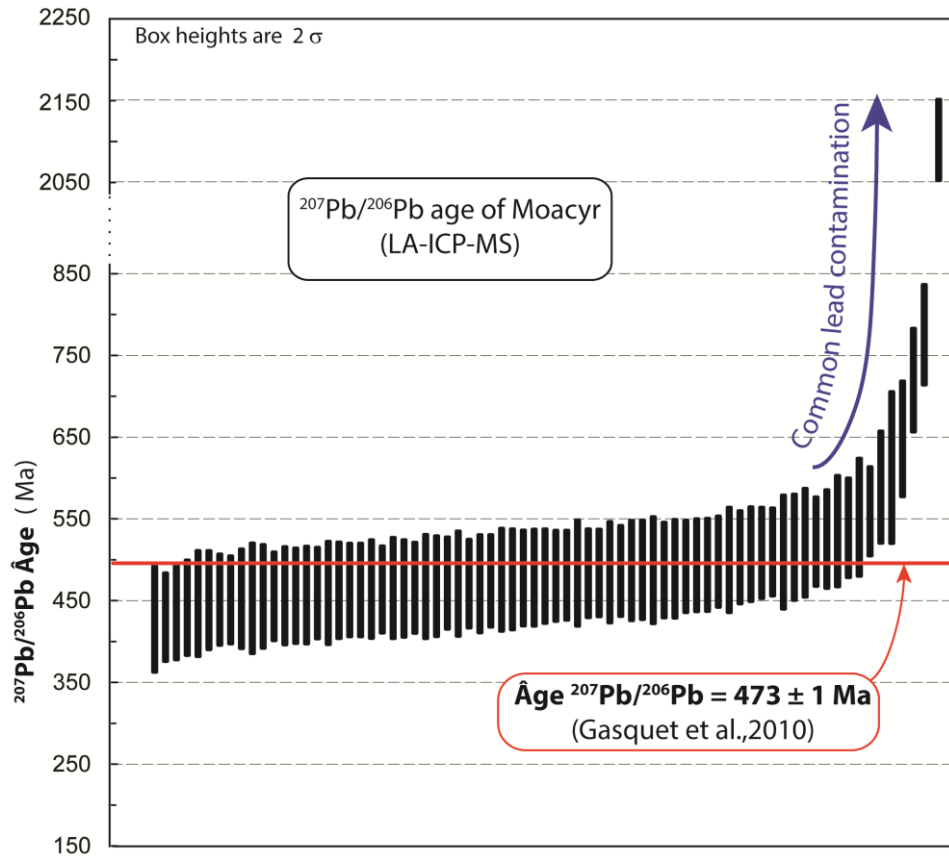
La figure 2-11 et le tableau 2-3 montrent que d'un système isotopique à l'autre, l'âge de Moacyr varie fortement. Ceci s'explique (1) par un excès de  $^{206}\text{Pb}$  qui affecte fortement les rapports  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ; et (2) par la présence de Pb commun qui perturbe principalement les âges U-Pb et à une moindre échelle les âges Th-Pb:

(1) Les âges  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  sont systématiquement plus vieux que les âges  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  eux-mêmes équivalents entre eux. Par contre, l'âge  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  est systématiquement plus jeune. D'après Gasquet et al. (2010), cette discordance est due à un excès en  $^{206}\text{Pb}$ . En effet du fait de sa forte concentration en Th, le  $^{230}\text{Th}$  est abondant dans la monazite et n'a donc pas atteint son équilibre séculaire de désintégration, ce qui favorise la présence en excès de  $^{206}\text{Pb}$ . Suivant la teneur en Th dans les fragments, le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  sera plus ou moins « reverse discordant » (Figure 2-13).

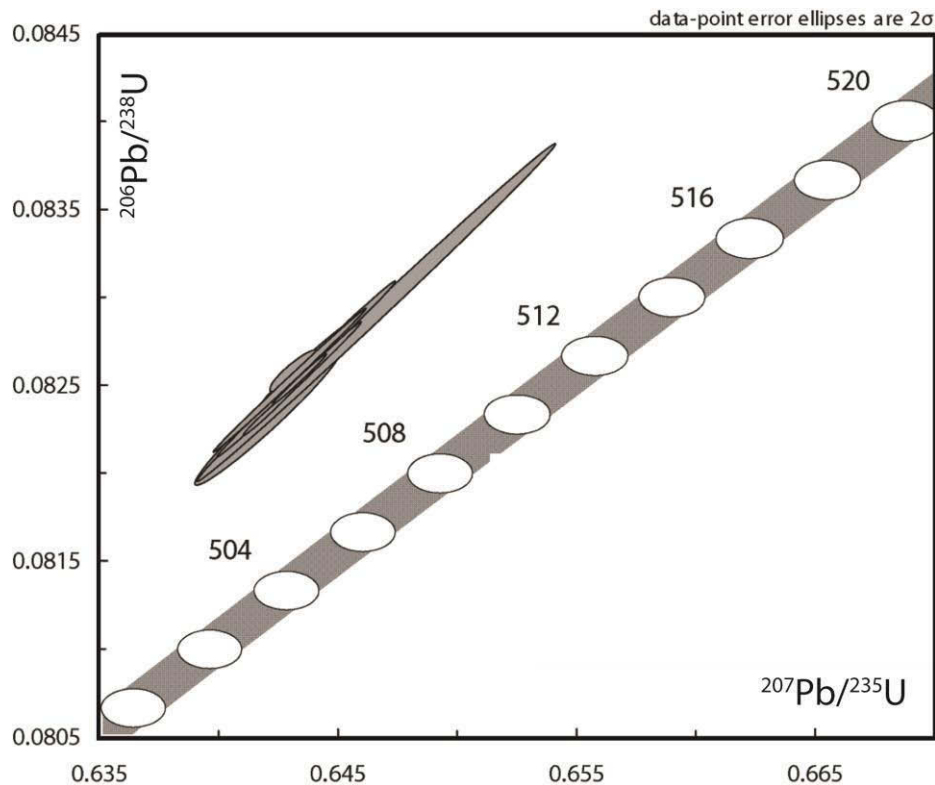
(2) Moacyr ayant été systématiquement utilisée comme standard lors des sessions d'analyse de monazites, une compilation importante de données de Moacyr est disponible. Une observation rapide de ces données permet de mettre en évidence que le système isotopique  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ne fournit pas systématiquement l'âge mesuré par ID-TIMS (474Ma), mais parfois un âge plus vieux pouvant atteindre le milliard d'années. Ceci s'explique par la présence de Pb commun, dans certains grains et dans des domaines ponctuels sub- $\mu\text{m}$ étriques. Ce Pb commun affecte plus particulièrement le  $^{207}\text{Pb}$  radiogénique du fait de sa faible abondance dans la monazite et génère des rapports  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  trop élevés. Les analyses de Moacyr les plus affectées par le Pb commun sont repérées et rejetées lors du traitement des données avec le logiciel GLITTER ! du fait de ce rapport  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  élevé. Mais quand la présence en Pb commun est faible, elle ne sera pas repérée avec Glitter.

**Pour résumer, la monazite Moacyr est relativement homogène chimiquement - au moins intra-grain, certaines disparités existant entre les différents fragments utilisés**

dans la communauté scientifique. Toutefois, son âge est affecté par une discordance inverse et un excès de Pb commun qui va avoir une forte influence quant à son utilisation comme standard.



**Figure 2-12:** Dispersion des âges  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  mesurés dans la monazite Moacyr comparée à l'âge mesuré par ID-TIMS de Gasquet et al. (2010) en rouge. Le vieillissement des âges jusqu'à 2,1 Ga suggère la présence de Pb commun dans Moacyr.



**Figure 2-13:** Diagramme concordia  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  vs  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  dans lequel sont reportées les analyses ID-TIMS de la monazite Moacyr (Gasquet et al., 2010).

### 2.3.2. Manangoutry

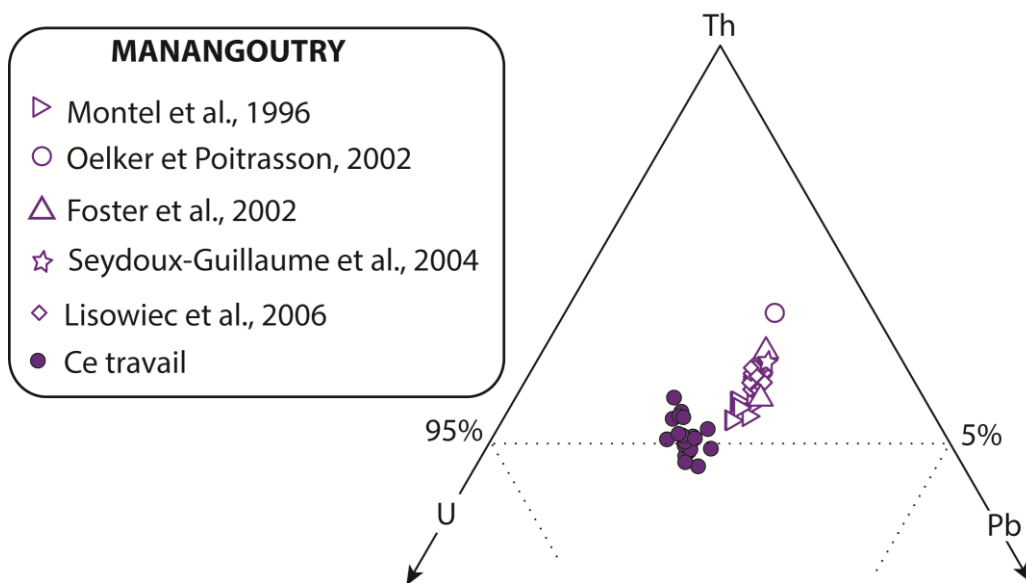
Manangoutry est un morceau d'une monazite paléozoïque de taille pluricentimétrique. Elle provient d'une lentille à apatite et biotite située dans le granite-charnockite Anosyan du complexe Androyan de Madagascar (Paquette et al., 1994).

Sur la base des analyses chimiques d'Oelkers et Poitrasson (2002), Montel et al. (1996) ainsi que celles effectuées à la microsonde au cours de cette thèse (Annexe 2-B), la chimie de la monazite Manangoutry s'avère plus homogène que celle de Moacyr (Tableau 2-4; Figure 2-14).

La première datation de la monazite Manangoutry a été effectuée à la microsonde électronique par Montel et al. (1996). Ils obtiennent une seule population d'âge U-Th-Pb (557 ± 20 Ma) suggérant que Manangoutry a enregistré un seul événement géologique. Horstwood et

	Références	n	U (ppm)		Pb (ppm)		Th (ppm)	
			Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
EMP	Montel et al., 1996	9	2714	586	3397	635	126351	25098
	Foster et al., 2002	6	2204	112	3249	246	117758	1354
	Scherrer in Foster et al., 2000	?	1675	-	2878	-	114242	-
	Oelker et Poitrasson, 2000	28	1322	88	2785	439	117933	1021
	Lisowiec et al., 2006	60	1813	70	2673	52	103010	744
	Seydoux-Guillaume et al., 2004	?	1763	-	2970	-	116439	-
	Cette étude	19	3496	523	2674	244	121161	1078
ID-TIMS	Horstwood et al., 2003	4	887	37	-	-	-	-

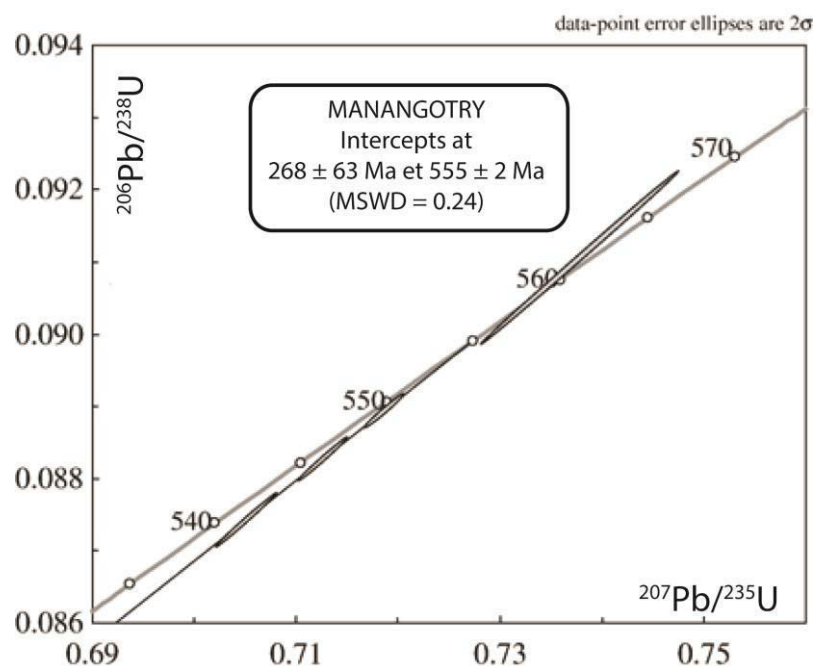
**Tableau 2-4 :** Moyenne de la teneur en U, Pb et Th (ppm) de la monazite Manangoutry fournie par différentes publications.



**Figure 2-14:** Diagramme ternaire (U, Th, Pb en ppm) de la composition de Manangoutry dans différentes études. Les analyses ont été systématiquement effectuées à la microsonde électronique.

al. (2003) ont effectué 4 analyses ID-TIMS sur Manangoutry. L'intercept inférieur, très mal défini, donne un âge à  $118 \pm 350$  Ma tandis que l'intercept supérieur fournit un âge à  $554 \pm 2.4$  Ma. L'âge concordia obtenu avec trois mesures est de  $555.1 \pm 1.0$  Ma. Par la même technique, Paquette et Tiepolo (2007) obtiennent un âge discordant affichant un intercept supérieur à  $555 \pm 2$  Ma et un intercept inférieur à  $268 \pm 63$  Ma (Figure 2-15). Millionig et al. (2012) ont réalisé des analyses par LA-ICP-MS, en standardisant Manangoutry avec le zircon GJ1,

réparties en deux sessions distinctes. Pour chaque session, l'âge  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  est respectivement de  $549 \pm 13$  Ma et  $551 \pm 11$  Ma et l'âge  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  de  $548 \pm 11$  Ma et  $552 \pm 13$  Ma. Ces âges sont cohérents à l'erreur près avec les intercepts supérieurs calculés par Horstwood et al. (2003) et Paquette et Tiepolo (2007).



**Figure 2-15:** Diagramme concordia  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  vs  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  dans lequel sont reportées les analyses ID-TIMS de la monazite Manangotry (Paquette et Tiepolo, 2007). Les analyses sont discordantes et recoupent la concordia à  $268 \pm 63$  Ma et  $555 \pm 2$  Ma.

Références	Méthode	U-Th-Pb	U-Pb		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ mean	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ mean	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ mean
			I.I.	I.S.			
Montel et al., 1996	EMPA	$557 \pm 20$					
Horstwood et al., 2003	ID-TIMS	-	$118 \pm 35$	$554 \pm 2.4$	-	-	-
Paquette et Tiepolo, 2007	ID-TIMS	-	$268 \pm 63$	$555 \pm 2$	-	-	-
Paquette et Tiepolo, 2007	LA-ICP-MS	-	-	-	$535 \pm 3.4$	$514 \pm 3.2$	$515 \pm 7.0$
Millionig et al. 2012	LA-MC-ICPMS	-	-	-	$548 \pm 11$	$549 \pm 13$	-
		-	-	-	$552 \pm 13$	$551 \pm 11$	-

**Tableau 2-5 :** Moyenne des âges mesurés sur la monazite Manangotry dans différents travaux et par différentes méthodes (EMPA, ID-TIMS et LA-(MC)-ICPMS).

Paquette et Tiepolo ont réalisé des analyses au LA-ICP-MS sur Manangoutry en utilisant comme standard externe la monazite Moacyr précédemment décrite (Tableau 2-5). Ils obtiennent systématiquement des âges plus jeunes que par l'ID-TIMS quel que soit le système isotopique considéré : moyennes  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  :  $535 \pm 3.4$  Ma;  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  :  $514 \pm 3.2$  Ma;  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  :  $515 \pm 7.0$ . Ceci s'explique par l'utilisation de Moacyr comme standard, ce dernier contenant potentiellement du Pb commun, les inconnus standardisés peuvent être sous-datés.

La discordance des âges observée par ID-TIMS, pourrait suggérer que la monazite Manangoutry a eu une histoire beaucoup plus complexe que celle suggérée par Montel et al. (1996). Elle a vraisemblablement enregistré différents événements métamorphiques provoquant son hétérogénéité chimique. Il est même probable que la monazite, ou tout du moins certaines portions de la monazite, soit plus vieille que la lentille qui la contient. En effet les zircons associés à la monazite ont été datés à  $545 \pm 11$  Ma par ID-TIMS (Intercept supérieur; Paquette et al., 1994), tandis qu'un âge Sm-Nd similaire ( $542 \pm 11$  Ma) a été obtenu par la méthode de l'isochrone interne sur monazite, grenat, biotite et zircon. Cet âge est d'ailleurs le même que celui fournit par une analyse de Horstwood et al. (2003) ( $545.5 \pm 2.9$  Ma).

**Pour résumer, la monazite Manangoutry semble homogène chimiquement, mais présente des variations isotopiques non négligeables suggérant qu'elle pourrait avoir vécu une histoire géologique complexe.**

### 2.3.3. C83-32

C83-32 est une monazite archéenne qui a été extraite d'un gneiss tonalitique provenant des Cedar Lake et Daniel Lake dans la province supérieure du Canada (Corfu et al., 1988). Elle est régulièrement utilisée comme standard pour effectuer des datations à la SIMS,

notamment au Museum d'Histoire Naturel de Suède (Kirkland et al., 2009; Janots et al., 2012).

Références	n	U (ppm)		Pb (ppm)		Th (ppm)	
		Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
EMP							
Corfu 1988	?	235 à 880	-	-	-	-	-
Cette thèse	29	720	364	3972	441	26480	2994

**Tableau 2-6 :** Moyenne de la teneur en U, Pb et Th de la monazite C83-32 .

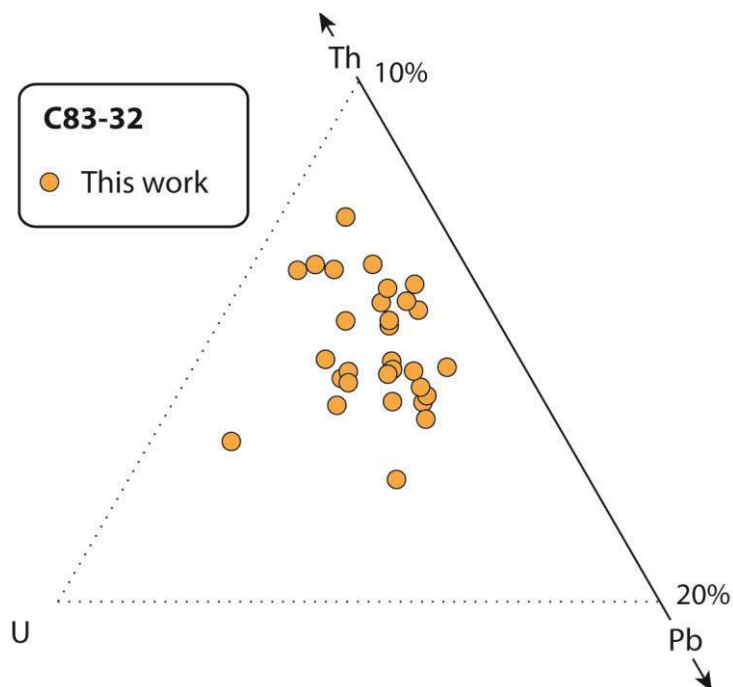
Les données sur sa composition chimique sont rares: seul Corfu (1988) indique que sa teneur en U varie entre 235 et 880 ppm. Les analyses effectuées à la microsonde au cours de cette thèse (Annexe 2-C) confirment que la teneur en U est fortement variable comparée à celle de Moacyr et Manangoutry : 29 analyses effectuées sur 3 grains s'étalent de 280 à 1041 ppm. Cette hétérogénéité s'observe également pour le Th et le Pb qui varient respectivement de 21500 ppm à 32800 ppm et de 3370 à 4790 ppm (Tableau 2-6). Le rapport Th/U varie de 24 à 84. L'ensemble des éléments chimiques constitutifs de cette monazite se caractérise par des variations chimiques de l'ordre 1% pour le La à 18% pour le Gd (Figure 2-16). La monazite C83-32 de Corfu ne présente donc pas une composition chimique homogène.

Par contre, sa composition isotopique est homogène, avec des âges ID-TIMS U-Pb à  $2681 \pm 2$  Ma à Daniel Lake et  $2685 \pm 2$  Ma à Cedar Lake (Corfu, 1988). Les analyses sont pour la plus part concordantes pour chaque fraction étudiée. Les analyses effectuées par La-ICP-MS en prenant Moacyr et Manangoutry comme standard, montrent une forte homogénéité isotopique.

**C83-32 présente une composition isotopique homogène qui en fait un excellent standard pour la géochronologie. Son utilisation en routine au LMV devrait permettre**



de confirmer cela. Par contre, C83-32 est relativement hétérogène chimiquement : il n'est pas très bien adapté à l'analyse des éléments majeurs et en traces (cf. chapitre 5).



**Figure 2-16:** Diagramme ternaire (U, Th, Pb en ppm) de la composition de C83-32 dans différentes études. Les analyses ont été systématiquement effectuées à la microsonde électronique

#### 2.3.4. Validité de l'utilisation des standards Moacyr, Manangoutry et C83-32.

Fin printemps 2013, un test a été réalisé (J.L. Paquette) sur les trois monazites décrites précédemment afin de mettre en évidence leurs défauts respectifs en tant que standard. Il a pour cela réalisé au LA-ICP-MS 20 analyses de Moacyr, 20 analyses Manangoutry et 20 analyses de C83-32 en une seule session, puis a successivement utilisé chaque monazite pour standardiser les deux autres. A noter que cette comparaison demande à être réitérée avant validation. Les paramètres d'analyses sont : 9 $\mu$ m, 15J/cm<sup>2</sup> et 1Hz.

L'utilisation de la monazite Moacyr comme standard souffre de son excès de Pb commun (Figure 2-17). Les âges U-Pb de Manangoutry, et plus spécifiquement de C83-32,

sont décalés à gauche de la concordia, illustrant un déficit apparent de  $^{207}\text{Pb}^*$  qui résulte en fait d'un excès de  $^{207}\text{Pb}$  commun dans le standard Moacyr. Ainsi pour C83-32 l'âge concordia est trop jeune d'environ 3%, tandis que l'âge  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  est trop jeune d'environ 2.6%. Les âges Th-Pb sont cohérents dans le cas de la monazite Manangoutry ( $558.6 \pm 3.5$  Ma comparé au 555 Ma de Horstwood et al., 2003), mais trop vieux de 1.6% pour C83-32 ( $2728 \pm 15$  Ma). Ceci s'explique soit par du Pb commun dans C83-32 ou une erreur sur l'âge.

L'utilisation de la monazite Manangoutry (Figure 2-18), comme standard n'est pas extrêmement convaincante pour les âges U-Pb: C83-32 est trop jeune ( $2665 \pm 6$  Ma) tandis que Moacyr est trop vieux ( $519.5 \pm 5.6$ ). Toutefois, dans le cas de Moacyr, la standardisation par Manangoutry n'est pas responsable du vieillissement: elle résulte de la présence de  $^{207}\text{Pb}$  commun dans Moacyr qui est considéré, au cours de la standardisation, comme uniquement radiogénique. Les âges U-Th-Pb sont par contre justes pour les deux monazites.

L'utilisation de la monazite C83-32 (Figure 2-19) pour standardiser Moacyr est efficace quand on considère le système isotopique  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  vs  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  (U-Th-Pb). Par contre le système  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  vs  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  (U-Pb) souffre toujours de l'excès de Pb commun de Moacyr. Les âges obtenus pour Manangoutry sont corrects quels que soient les rapports isotopiques considérés.

Il résulte de cette micro-étude que Moacyr permet l'obtention d'âges justes uniquement en U-Pb pour des monazites jeunes. Manangoutry est bien plus efficace pour fournir des âges Th-Pb cohérent, mais est médiocre dans le cas des âges U-Pb. Toutefois, il ne faut pas oublier que Manangoutry présente le désavantage de ne pas être parfaitement homogène isotopiquement, bien que cela n'a pas été mis en évidence au cours de cette session d'analyse. C83-32 est un bon standard isotopique. On notera toutefois que sa composition chimique n'est pas homogène, ce qui en fait un très mauvais standard pour l'analyse des éléments majeurs et en traces.

### **2.3.5. Autres standards**

Bien que Moacyr et Manangoutry (et dans une moindre proportion C83-32) soient bien décrits chimiquement et isotopiquement dans la littérature, ils sont loin d'être utilisés par l'ensemble de la communauté scientifique. Une multitude d'autres est utilisée à travers le monde tels que MADMON âgé  $498 \pm 2$  Ma (Schulz et al., 2007), MAD1 âgé de 514 Ma (Foster et al., 2000), Z2908 âgé  $1016 \pm 2$  Ma (Stern et Berman, 2000). Chaque laboratoire de géochronologie possède son propre standard dont la composition chimique ou isotopique n'a pas forcément été publiée ou alors dans des revues à faible lisibilité. Il est pourtant vital pour assurer la cohérence des mesures, que l'ensemble de la communauté utilise un même standard. Toutefois, il ne semble pas exister de monazites qui soient à la fois homogène chimiquement et isotopiquement à l'échelle des instruments utilisés (1-2 $\mu$ m). L'idéal serait de pouvoir synthétiser une monazite artificielle de composition chimique et isotopique déterminée, à l'image des NIST BCR. Toutefois cette entreprise semble limitée par le caractère radioactif du Th et de l'U qui rend la synthèse d'une telle monazite potentiellement délicate.

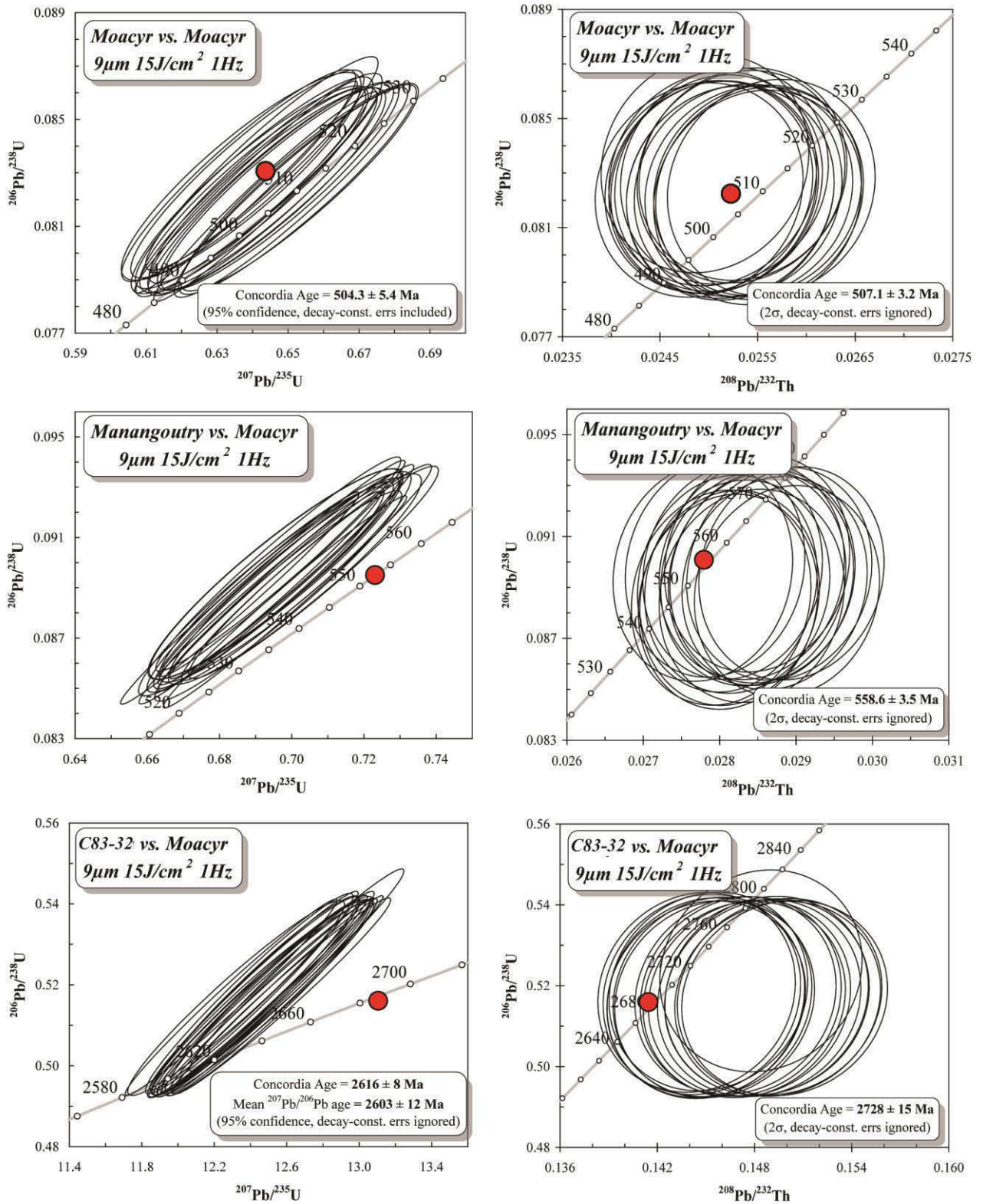


Figure 2-17: Âges  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  de Moacyr, Manangoutry et C83-32 standardisés à Moacyr.

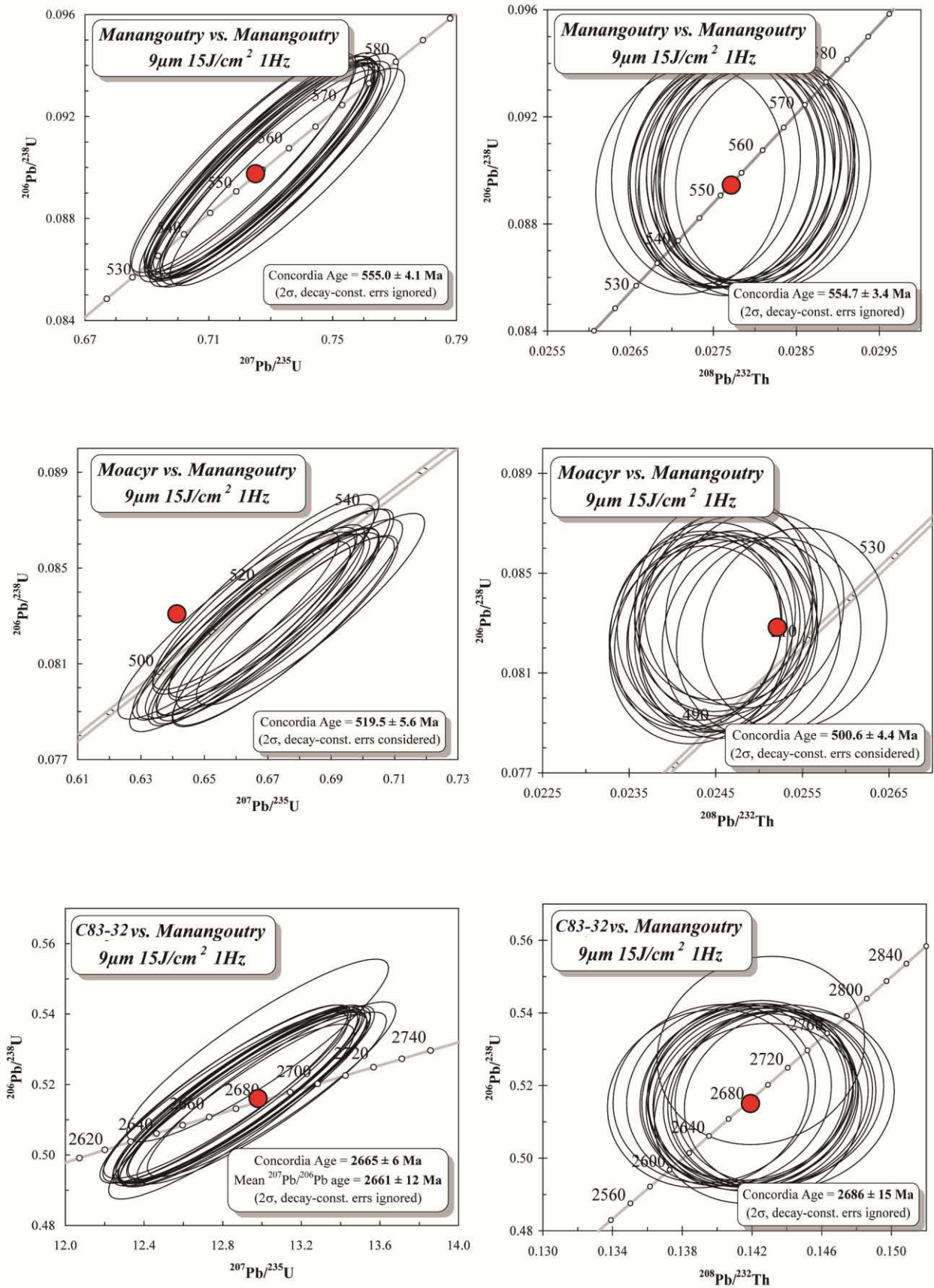


Figure 2-18 : Âges  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  de Moacyr, Manangoutry et C83-32 standardisés à Manangoutry



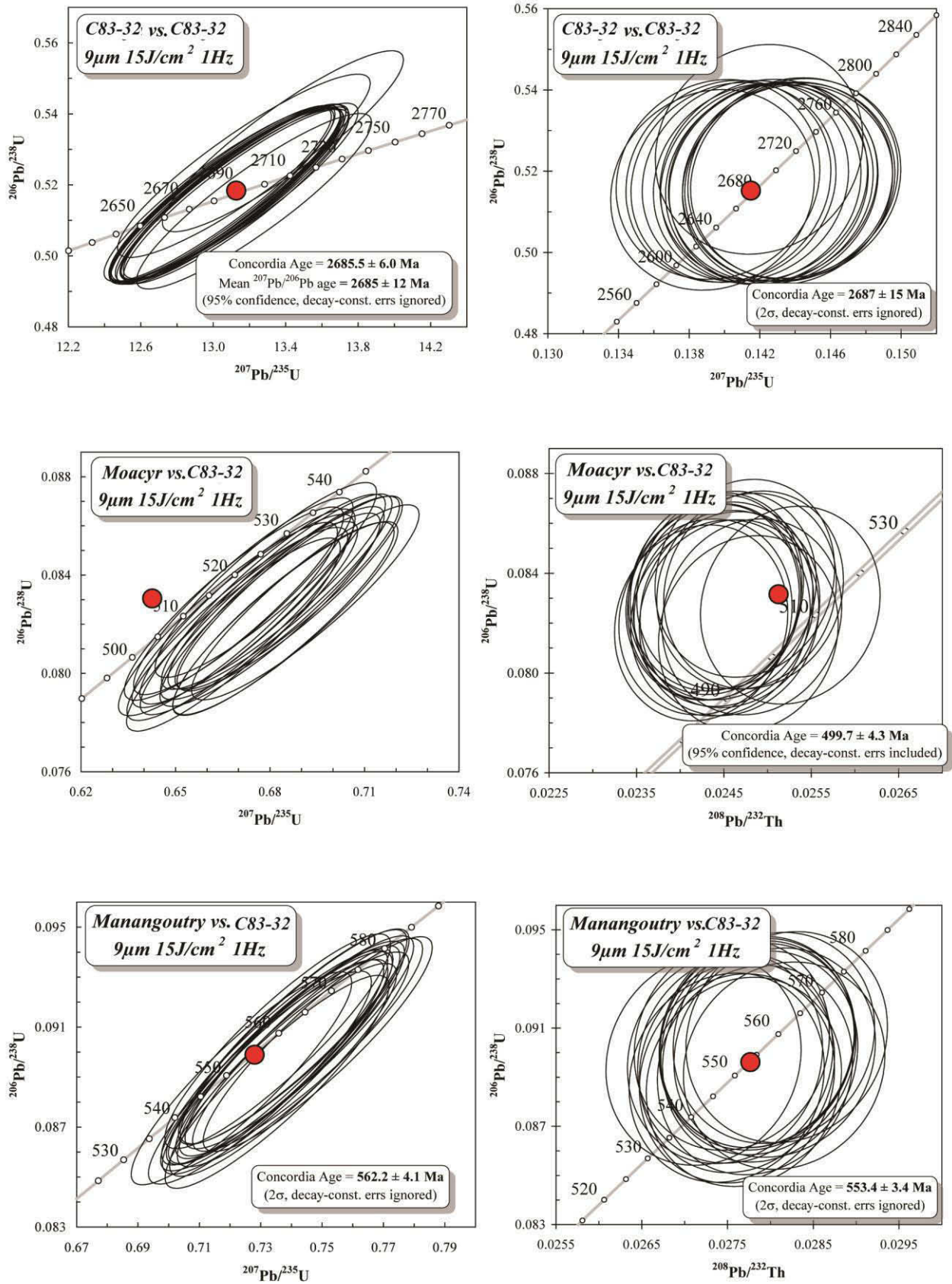


Figure 2-19: Âges  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  de Moacyr, Manangoutry et C83-32 standardisés à C83-32



## *Chapitre 3 :*

---

# ***Influence de la composition chimique des fluides sur le comportement du géochronomètre monazite : exemple des monazites des microgranites du Velay.***

Dans le chapitre 1, nous indiquions que le comportement chimique et isotopique de la monazite était fortement dépendant de la composition chimique du fluide. La plupart des études portant sur cet aspect sont expérimentales (Teufel and Heinrich, 1997; Seydoux-Guillaume et al., 2002; Harlov and Hetherington, 2008; Hetherington et al., 2008; Hetherington et al., 2010; Harlov et al., 2010) et ne prennent pas en considération l'influence de la composition minéralogique de la roche. Seuls Budzyn et al. (2011) ajoutent à leurs expériences les minéraux les plus couramment observés dans les roches métamorphiques de la séquence péritique. Les études dans les roches naturelles sont plus rares (Poitrasson et al., 1996; Poitrasson et al. 2000; Mathieu et al., 2001; Hetherington et Harlov, 2008) bien qu'au cours de ces deux dernières années leur nombre a significativement augmenté (Janots et al., 2012; Kelly et al, 2012 ; Lisowiec et al. 2013...). Toutefois les contextes géologiques et pétrologiques sont si variés que les paramètres d'interaction influençant la déstabilisation de la monazite (chimie et minéralogie de la roche, pression, température, chimie et origine du fluide, chimie de la monazite) recouvrent un très large panel de possibilités. Le comportement de la monazite varie fortement en fonction de ces paramètres et est loin d'être connu sur toute la largeur de ce panel. Il est donc nécessaire de poursuivre l'étude des monazites en milieu naturel (en parallèle des études expérimentales) afin de faire ressortir des comportements



chimiques et isotopiques caractéristiques de la monazite lors d'une interaction avec un fluide. Ceci implique une étude pétrologique détaillée de la roche et des caractéristiques du fluide afin d'identifier tous les paramètres de l'interaction. C'est dans cette optique, qu'a été réalisée l'étude de monazite dans deux microgranites tardifs du dôme anatectique du Velay, Massif Central, et ayant interagi avec des fluides. Les résultats de ces travaux ont mené à la publication d'un article dans « Contributions to Mineralogy and Petrology » de juin 2013 présenté ci-dessous.

L'objectif de cette étude étant de comprendre le comportement de la monazite en présence de fluides, il était nécessaire d'étudier deux roches de composition chimique et minéralogique similaire et à l'histoire post-magmatique relativement simple, afin de ne pas brouiller les informations chimiques et minéralogiques. Le choix s'est porté sur deux intrusions de microgranite du Velay (Montasset et Charron) ayant interagi avec des fluides, et qui avaient déjà fait l'objet de deux études pétrologiques (Bouloton et al., 2000; Montel et al., 2002). De plus, Montel et al. (2002) avaient réalisé des datations U-Th-Pb à la microsonde sur les monazites présentes dans les deux roches et avaient indiqué qu'elles avaient été perturbées par un fluide autour de 250 Ma. Toutefois aucune précision n'avait été apportée sur les mécanismes de déstabilisation de la monazite par ces fluides. Notre étude a donc eu pour objectif de comprendre la réaction de la monazite dans ces deux microgranites en caractérisant les échanges chimiques entre la monazite, le fluide et les autres phases minéralogiques présentes dans la roche, afin de mettre en évidence le mécanisme de perturbation du grain. En arrière-plan, cette étude est également l'occasion de dater des microgranites tardifs du Velay avec d'autres outils que ceux utilisés jusqu'ici.

Afin de répondre à ces objectifs, une étude détaillée du comportement de la monazite dans son environnement pétrologique a été réalisée, via l'utilisation du MEB, de la

microsonde et du LA-ICP-MS, selon la méthodologie expliquée dans le chapitre 1. A cela se sont ajoutées des analyses isotopiques de l'oxygène ayant pour but de contraindre la nature du fluide perturbateur, mais également la température d'interaction. Ces analyses ont été effectuées au Laboratoire de Géosciences de Rennes sous l'encadrement du Dr. Philippe Boulvais.

### **3.1. Etude cas: monazites du Velay**

***Remarque :** L'article fait référence à des annexes électroniques. Pour plus de commodités, celles-ci ont été placées dans la partie « Annexe - chapitre 3 », comme suit: Supplementary material S1: annexe 3-A; Supplementary material S2: annexe 3-B; Supplementary material S3: annexe 3-C; Supplementary material S4: annexe 3-D.*

# Disturbance versus preservation of U–Th–Pb ages in monazite during fluid–rock interaction: textural, chemical and isotopic in situ study in microgranites (Velay Dome, France)

A. Didier · V. Bosse · P. Boulvais · J. Bouloton ·  
J.-L. Paquette · J.-M. Montel · J.-L. Devidal

Received: 7 May 2012 / Accepted: 21 December 2012 / Published online: 18 January 2013  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013

**Abstract** Monazite is extensively used to date crustal processes and is usually considered to be resistant to diffusive Pb loss. Nevertheless, fluid-assisted recrystallisation is known to be capable of resetting the monazite chronometer. This study focuses on chemical and isotopic disturbances in monazite grains from two microgranite intrusions in the French Central Massif (Charron and Montasset). Petrologic data and oxygen isotopes suggest that both intrusions have interacted with alkali-bearing

hydrothermal-magmatic fluids. In the Charron intrusion, regardless of their textural location, monazite grains are sub-euhedral and cover a large domain of compositions. U–Pb chronometers yield a lower intercept age of  $297 \pm 4$  Ma. An inherited component at 320 Ma is responsible for the scattering of the U–Th–Pb ages. The Montasset intrusion was later affected by an additional F-rich crustal fluid with crystallisation of Ca-REE-fluorocarbonates, fluorite, calcite and chloritisation. Pristine monazite is chemically homogeneous and displays  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  concordant ages at  $307 \pm 2$  Ma. By contrast, groundmass monazite shows dissolution-recrystallisation features associated with apatite and thorite precipitation (Th-silicate) and strong chemical reequilibration.  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages are disturbed and range between 270 and 690 Ma showing that the Th/Pb ratio is highly fractionated during the interaction with fluids. Apparent U–Pb ages are older due to common Pb incorporation yielding a lower intercept age at  $312 \pm 10$  Ma, the age of the pristine monazite. These results show that F-rich fluids are responsible for Th mobility and incorporation of excess Pb, which thus strongly disturbed the U–Th–Pb chronometers in the monazite.

Communicated by F. Poitrasson.

**Electronic supplementary material** The online version of this article (doi:10.1007/s00410-012-0847-0) contains supplementary material, which is available to authorized users.

A. Didier (✉) · V. Bosse · J. Bouloton · J.-L. Paquette ·  
J.-L. Devidal  
Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont Université,  
Université Blaise Pascal, BP 10448, 63000 Clermont-Ferrand,  
France  
e-mail: a.didier@opgc.univ-bpclermont.fr

A. Didier · V. Bosse · J. Bouloton · J.-L. Paquette ·  
J.-L. Devidal  
CNRS, UMR6524, LMV, 63038 Clermont-Ferrand, France

A. Didier · V. Bosse · J. Bouloton · J.-L. Paquette ·  
J.-L. Devidal  
IRD, R 163, LMV, 63038 Clermont-Ferrand, France

P. Boulvais  
Géosciences Rennes, UMR 6118 CNRS, Observatoire des  
Sciences de l'Univers de Rennes, Université de Rennes 1,  
35042 Rennes Cedex, France

J.-M. Montel  
G2R, CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Géologie,  
Nancy-université, BP 70239, 54056 Vandœuvre-les-Nancy,  
France

**Keywords** Monazite · U–Th–Pb dating · Fluid ·  
LA-ICP-MS · Velay

## Introduction

Monazite  $[(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4]$  has been extensively used for dating crustal processes in magmatic and metamorphic rocks (Overstreet 1964; Parrish 1990). For around 10 years, monazite, a so-called accessory mineral owing to its low modal abundance in most crustal rocks, has been

increasingly studied because of its role as a tracer in geological processes, especially during fluid/rock interactions (see Poitrasson et al. 2002; Williams et al. 2007 for reviews). Monazite grains commonly display variable chemical compositions at the grain scale and complex compositional zoning, sometimes correlated with age domains (Zhu and O’Nions 1999; Crowley and Ghent 1999; Catlos et al. 2002), which reflect the changes in physical and chemical parameters of the host rock. The development of in situ techniques, such as electronic microprobe analyses (EMPA) (Montel et al. 1996; Williams and Hanmer 2006), sensitive high-resolution ion microprobe (SHRIMP) (e.g. Gibson et al. 2004; Janots et al. 2009) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) (e.g. Paquette and Tiepolo 2007), enables the coupled study of chemical and isotopic characteristics at the micron scale of the monazite in various environments (Bea 1996; Spear and Pyle 2002; Williams et al. 2007; Rasmussen and Muhling 2007; Janots et al. 2008; Bosse et al. 2009). For dating purposes, resetting is the most important problem. Diffusion experiments have demonstrated that Pb (Cherniak et al. 2004; Gardès et al. 2006; McFarlane and Harrison 2006) and Th (Cherniak and Pyle 2008) diffusion is very slow in monazite. By contrast, experimental studies (Teufel and Heinrich 1997; Seydoux-Guillaume et al. 2002; Harlov and Hetherington 2010; Hetherington et al. 2010; Harlov et al. 2011; Williams et al. 2011; Budzyn et al. 2011) and petrological studies (Poitrasson et al. 1996, 2000; Mathieu et al. 2001; Bosse et al. 2009; Poujol et al. 2010; Tartèse et al. 2012) have shown that fluid-assisted dissolution-precipitation mechanisms (Putnis 2002) are efficient enough to change the chemical and isotopic composition of monazite, even at low temperatures (Hawkins and Bowring 1997; Townsend et al. 2001; Krohe and Wawrzenitz 2000). The interaction with fluids results in various textures involving monazite, such as (1) partial replacement as a pseudomorph by dissolution/crystallisation processes (Harlov and Hetherington 2010), (2) partial dissolution of the monazite grain and crystallisation of secondary Th and/or LREE-rich phases (Poitrasson et al. 1996; Seydoux-Guillaume et al. 2002; Boulvais et al. 2007; Seydoux-Guillaume et al. 2012) such as apatite and allanite (Lanzirotti and Hanson 1996; Janots et al. 2008; Janots et al. 2011), and (3) crystallisation of newly formed domains with different (Seydoux-Guillaume et al. 2002; Hetherington et al. 2010) or similar composition (Hetherington et al. 2010). The external parameters controlling Th, U and LREE behaviour during the fluid/rock interaction are known from experiments: temperature (Poitrasson et al. 2004; Teufel and Heinrich 1997), fluid composition (Seydoux-Guillaume et al. 2002; Teufel and Heinrich 1997; Hetherington et al. 2010), pH and redox conditions (Oelkers and Poitrasson 2002; Hetherington et al. 2010), ligand species and stability of

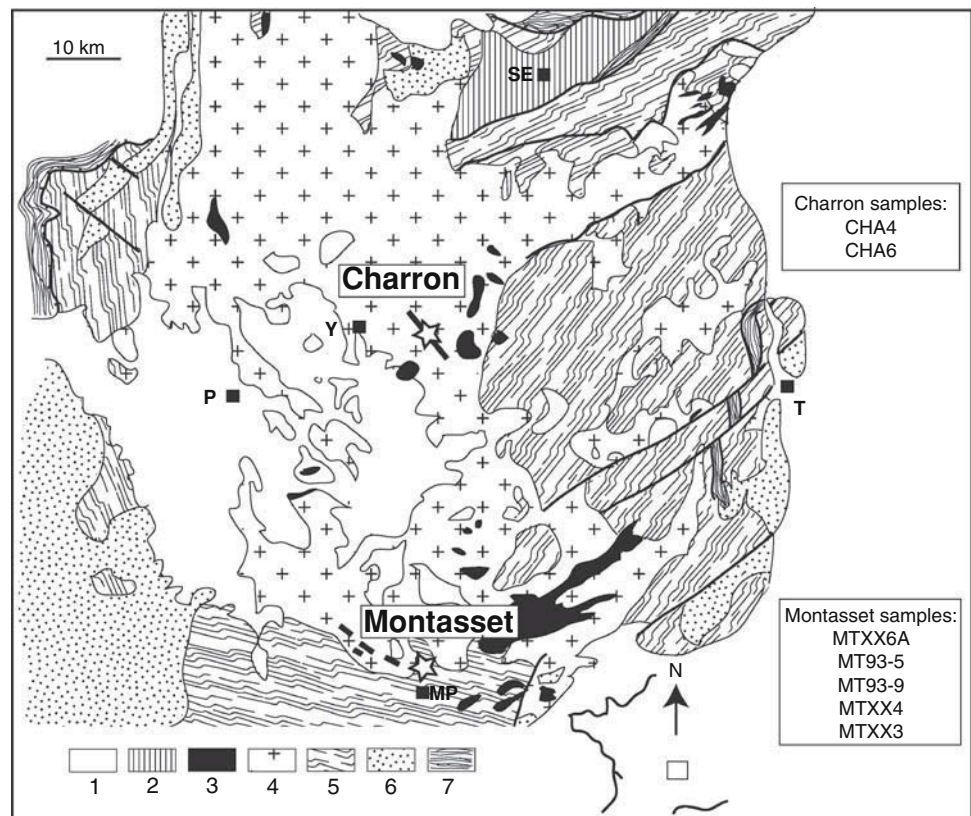
REE, Th- and U-rich phases (Poitrasson et al. 2004), and initial composition of the monazite (Hetherington et al. 2010). Studies show that monazite disturbance mainly depends on the composition of the interacting fluid rather than on the pressure and temperature conditions. Nevertheless, the behaviour of the Th, U, Pb and LREE during fluid–rock interaction in natural rocks is not yet fully understood, especially the U, Th, and Pb mobility, which has a direct effect on the Th/Pb and U/Pb geochronometers in monazite and thus, on the understanding of the measured ages.

In this study, we focus on two neighbouring microgranites (the Charron and Montasset intrusions in the French Massif Central) that have interacted with fluids close to the time of emplacement in the shallow crust. However, they differ by the fact that the Montasset intrusion shows evidence of a supplementary alteration through the development of synchysite (LREE- and F-bearing carbonates). This results in significantly different behaviours of monazite in the Montasset microgranite relative to the Charron microgranite. Comprehensive textural and mineralogical analysis, in situ compositional characterisation, and oxygen isotope analyses on quartz, feldspars and whole rocks enabled fluid–rock interactions to be characterised in both microgranites. In parallel, in situ Th–U–Pb isotope systematics on monazite grains allows to discuss the behaviour of the monazite-hosted isotopic systems during the magmato-hydrothermal evolution of a shallow intrusion, as well as during a post-magmatic alteration in the presence of F-rich fluids. New ages for the magmatism are proposed.

## Geological setting

The Velay dome, located in the southeastern French Massif Central is the largest granitic body of the west European Hercynian domain (about 6,000 km<sup>2</sup>). The dome displays a concentric low-P, high-T metamorphic gradient, with a continuous section from greenschist facies to an anatectic complex. This includes para- and orthogneisses and cordierite-bearing migmatites and granites, which form the core of the structure. The dome building resulted from three melting stages (Ledru et al. 2001). The first stage led to large-scale migmatisation (metaxites) and minor amounts of granite under water-saturated conditions at 314 ± 5 Ma (U–Pb monazite age, ID-TIMS; Mougeot et al. 1997). The second stage is a fluid-absent melting stage that produced the various cordierite-bearing Velay granites at about 300 Ma (Cantagrel 1973; Caen-Vachette et al. 1982; Williamson et al. 1992; Mougeot et al. 1997). The last stage of melting is characterised by the emplacement of small bodies of post-anatectic alumina-potassic granites and microgranites in the migmatites and the Velay

**Fig. 1** Geologic map of Velay with locations of the Montasset and Charron microgranites (the stars in the south and middle of the map, respectively). *MP* Montpezat-sous-Bauzon, *P* Le Puy, *SE* Saint-Etienne, *T* Tournon, *Y* Yssingeaux. (1) Post-Palaeozoic sediments and volcanics, (2) Stephanian basin, (3) post-anatectic granites, (4) Velay granite, (5) Lower Gneiss Unit, (6) other granites, (7) Upper Gneiss Unit (Map modified after Montel et al. 2002b)



granite (Montel and Abdelghaffar 1993). This study focuses on two occurrences of these microgranites coming from Charron and Montasset (Fig. 1), which were previously studied by Bouloton et al. (2000) and Montel et al. (2002b).

The Montasset microgranite dyke is a 1.5 km long and boudin-like intrusion, oriented NW–SE, and dipping 10–20° north (Bouloton et al. 2000; Montel et al. 2002b). A quarry provides high-quality outcrops. The rock is grey to pink depending on the degree of alteration. The texture is porphyritic throughout the dyke except near the edge where aphyritic textures can be observed. Host rocks are migmatitic paragneisses and orthogneisses constituting the external envelope of the Velay anatectic dome. The contact between microgranite and host rock is sharp.

The Charron microgranite dyke is 20 m thick, oriented SE–NW and strongly dipping to the north. The rock has a reddish hue with a microgranular porphyritic texture formed by micro- and phenocrysts in a strongly weathered spherulite-rich groundmass (50 % of the rock volume). It was emplaced in the Velay granite and displays aphyritic texture near the edges.

Both microgranites are peraluminous, leucocratic and K-rich, and contain some cordierite. The melting temperature was estimated by monazite and zircon thermometry at 820–850 °C (Montel et al. 2002b), which is similar to the temperature estimated for the post-anatectic granites in this area by classical exchange thermometry. Thus, Montel

et al. (2002b) suggested that post-anatectic granites and microgranites form a single group, among which the microgranites represent the shallowest members.

The “Velay magmatic event” is considered to take place during a long time-span. If the age of the main intrusive event is constrained to around 300 Ma (see above; Mougeot et al. 1997; Caen-Vachette et al. 1982), the ages of the post-anatectic granites are scattered and sometimes conflicting. U–Pb systematics on apatite yielded an age of  $289 \pm 5$  Ma, interpreted as a cooling step between 550 and 350 °C (Mougeot et al. 1997). This result disagrees with Rb–Sr whole rock ages at  $274 \pm 7$  Ma in post-anatectic granites (Caen-Vachette et al. 1982) and at  $284 \pm 7$  and  $267 \pm 11$  Ma in leucocratic granites emplaced north of the Velay dome (Gay et al. 1992). Based on a K–Ar age of  $259 \pm 5$  Ma, the microgranites could be even younger (Vitel et al. 1994). Montel et al. (2002a, b), from EMPA dating, found two groups of ages in the Montasset microgranite. Monazite inclusions in garnet were dated at  $306 \pm 12$  Ma, whereas monazite grains disseminated in the groundmass yielded ages at  $257 \pm 8$  Ma. The same analytical technique applied to the Charron microgranite yielded two groups of ages at  $291 \pm 9$  and  $252 \pm 11$  Ma. For both microgranites, the range 290–310 Ma was interpreted as the age of microgranite crystallisation, whereas the 250–260 Ma ages were associated with a late (post-Hercynian) hydrothermal event that reset matrix monazite.



## Samples description

In this section, we provide a brief petrographic description of the two microgranites, with a distinction between the magmatic and secondary parageneses; monazite description is provided in the next section.

### The Montasset Microgranite

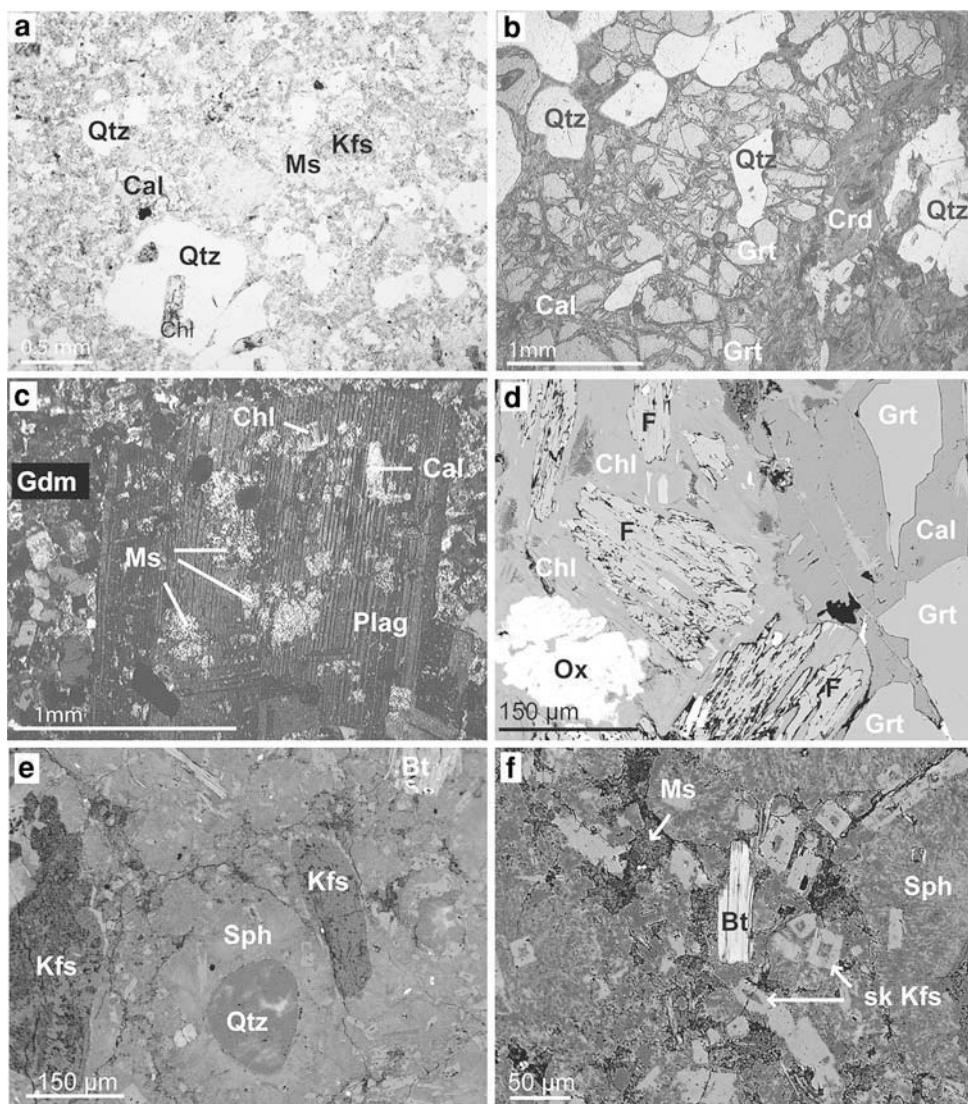
#### Petrography

The samples analysed in this study are those from Montel et al. (2002b) and Bouloton et al. (2000). The texture of samples (MTXX6A, MT93-5, MTXX3, MTXX4 and MT93-9), from the core of the intrusion, is porphyric (Fig. 2a), with phenocrysts (up to 2 mm) of K-feldspar, plagioclase, corroded quartz, acicular biotite, garnet (Fig. 2b) and minor cordierite. Accessory minerals include

zircon, monazite and rutile. Garnet probably initially occurred as euhedral phenocrysts up to several millimetres long, but is now strongly affected by brittle deformation. The grains are usually broken into fragments (Fig. 2b). Monazite, zircon, quartz, and rarely sillimanite, occur as inclusions in garnet. Zircon grains in the groundmass are skeletal, whereas zircon inclusions in garnet are tiny and sub-euhedral. The groundmass shows variable sizes and styles of crystals: sample MTXX6A displays an aphyric groundmass, while the others present microcrysts of K-feldspar, quartz and biotite (30–100 µm). Coarse-grained enclaves up to several centimetres are common. They correspond to cogenetic enclaves (Bouloton et al. 2000). They have mineralogy comparable to the host microgranite, containing K-feldspars, plagioclase, acicular biotite, quartz and fractured garnet. Cordierite was not observed.

In all samples, the magmatic minerals are altered. The alteration consists of the sericitisation of K-feldspar, the

**Fig. 2** a–c Photomicrographs and d BSE image of Montasset microgranite. **a** Porphyric texture of microgranite with phenocrysts of corroded quartz, K-feldspar, chlorite and secondary muscovite. **b** Garnets strongly fractured in several pieces. Fractures are filled with calcite and sometimes chlorite. **c** Plurimillimetric plagioclase replaced by calcite and muscovite. **d** Fluorite replacing chlorite, and calcite filling garnet fractures. **e** and **f** Back-scattered electron images of the porphyric Charron microgranite with phenocrysts of K-feldspar, quartz and biotite. In (**e**), quartz is surrounded by spherulitic structures, indicating a fast cooling rate. In (**f**), K-feldspars are skeletal. *Bt* biotite, *Cal* calcite, *Chl* chlorite, *F* fluorite, *Grt* garnet, *Kfs* K-feldspar, *Mnz* monazite, *Ms* muscovite, *Ox* iron oxide, *Qtz* quartz, *Gdm* groundmass, *Th* Th-silicate, *sk Kfs* skeletal K-feldspars, *Sph* spherulite



albitisation of plagioclase, the pinitisation of cordierite, the chloritisation of biotite and the crystallisation of secondary minerals such as muscovite, calcite, fluorite, F-REE-carbonates, apatite and Th-silicate. Compositions of the secondary minerals are reported in the electronics supplementary Table S1. Sheaf-like muscovite fills all interstitial spaces in the groundmass (Fig. 2a) and replaces altered K-feldspar, plagioclase (Fig. 2c) and cordierite. Calcite is present in garnet fractures, systematically surrounds the garnet fragments, and locally replaces plagioclase or fills veins in the groundmass (Figs. 2a–d, 3a). Fluorite is abundant and typically forms pseudomorphs on chloritised biotite (Fig. 2d). F-REE-carbonate (synchysite) occurs as thick sticks and is often grouped in clusters. They usually crystallise in the garnet fractures, sericitised K-feldspar, plagioclase and occasionally in the groundmass (Fig. 3a–d). Th-silicate replaces or is close to the dissolved monazite in the groundmass (Fig. 3e, g, h). It can be included in F-REE-carbonates (Fig. 3b). Apatite grains surround monazite or crystallise in contact with it (Fig. 3g, h). Rutile occurs as a destabilised mineral filled with muscovite in the groundmass or can be exsolved along the chlorite cleavages. Euhedral quartz phenocrysts (500  $\mu\text{m}$  to 2 mm) contain embayments with corroded rims, suggesting silica leaching.

#### Mineral compositions

Magmatic minerals (Table 1) have the same composition in the microgranite and in the enclaves. Consequently, they will not be distinguished. K-feldspar has an average composition of  $\text{Or}_{97}\text{--Or}_{98}$ . Plagioclase is present as phenocryst and is nearly pure albite ( $\text{Ab}_{97\text{--}98}$ ). Biotite is systematically chloritised with a F content lower than 0.8 wt.%, and a  $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$  ratio ranging from 0.24 to 0.40. By contrast, pristine biotite included in quartz, K-feldspar and garnet is not altered. Its F content (up to 2 wt.%) is much higher than in the altered biotite, with a mean  $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$  ratio of 0.4 (Table 1), which indicates that the F-rich character is a primary one. From one grain to another, the composition of garnet varies slightly from  $\text{Alm}_{57}\text{Py}_{39}\text{Gr}_2\text{And}_1\text{Sp}_1$  to  $\text{Alm}_{61}\text{Py}_{33}\text{Gr}_2\text{And}_1\text{Sp}_3$  (Table 1), except in sample MTXX6A, where pyrope content is lowered down to 25 %. Cordierite is completely pinitised with a strong alkali-enrichment ( $\text{K}_2\text{O}$  content up to 9 wt.%).

Carbonates are pure calcite (see Table S1 online resource) and synchysite  $[(\text{REE}, \text{Ca}, \text{Th})(\text{CO}_3)_2\text{F}]$ . The latter has a similar REE-content to monazite: HREE-poor ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :  $\sim 0.5$  wt.%) and LREE-rich ( $\text{La}_2\text{O}_3$ :  $\sim 9$  wt.%;  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ :  $\sim 25$  wt.%). Th-silicate is thorite and contains a significant quantity of U (up to 1.5 wt.%) and Ca (up to 2.5 wt.%). F content in apatite is high: 2 to 5 wt.% (i.e. fluoro-apatite). Chlorite resulting from the alteration of

biotite is Al-rich ( $\sim 20$  wt.%). Sheaf-like muscovite is characterised by an Mg number ranging from 0.6 to 0.8.

#### The Charron Microgranite

##### Petrography

Samples from the Charron microgranite (CHA-4, CHA-6) have a porphyric texture (Fig. 2e, f). No enclaves have been observed in the studied samples. Phenocrysts are composed of quartz, large biotite, K-feldspar (up to 15 mm), plagioclase and cordierite. Garnet is absent. The accessory minerals are monazite, zircon and apatite. The groundmass consists of skeletal K-feldspar, acicular biotite, quartz and secondary muscovite. The groundmass texture is aphyric with numerous spherulitic structures (more than 50 % of the rock) developed around quartz and potassic feldspars nuclei that attest to strong undercooling (Fig. 2e). The hydrothermal alteration is less developed than in the Montasset samples and consists of secondary muscovitisation, feldspar sericitisation, plagioclase albitisation and cordierite pinitisation.

##### Mineral composition

K-feldspar (Table 1) has an average composition of  $\text{Or}_{95\text{--}96}$  with rare patches of  $\text{Or}_{72}\text{Ab}_{27}\text{An}_1$ . Plagioclase is nearly pure albite. Biotite (Fig. 2f; Table 1) has a high F content ranging from 1.2 to 3.7 wt.% with a  $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$  ratio varying from 0.44 to 0.70. Rutile is present in biotite as a result of exsolution. Cordierite is pinitised and forms patches in the groundmass. Sheaf-like muscovite is characterised by an Mg number ranging from 0.6 to 0.9.

#### Textural and compositional characteristics of monazite

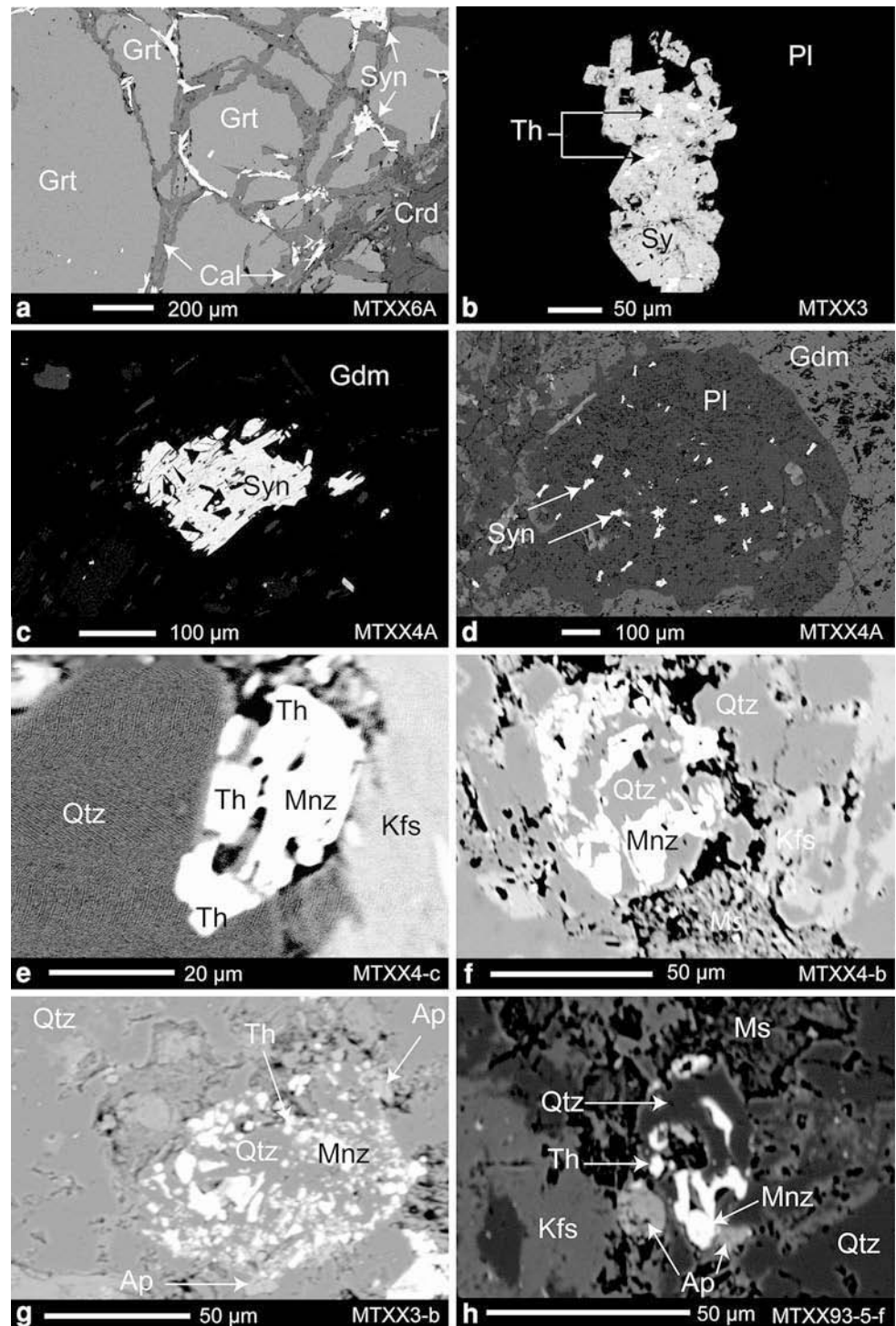
##### Textural characteristics of the monazite grains

Two types of monazites were differentiated based on their textural characteristics in the studied samples.

*Pristine monazite* is rounded or euhedral, not fragmented and not associated with secondary minerals (Figs. 4a–d, 5). In the Montasset samples (MTXX6A; MTXX3; MT93-5; MT93-9), it is present as spherical (10  $\mu\text{m}$ ), elongated (30  $\times$  10  $\mu\text{m}$ ) or euhedral (20  $\mu\text{m}$ ) phenocrysts (Fig. 4a–c). Pristine monazite is also present in the calcite filling the garnet fractures as spherical and small (<10  $\mu\text{m}$ ) crystals (Fig. 4c). Included in quartz or feldspar, it is spherical (Fig. 4a, b) or euhedral with a size of 20–30  $\mu\text{m}$  in the microgranite and up to 70  $\mu\text{m}$  in the enclaves. In the Montasset samples, only one pristine monazite grain (up to 90  $\mu\text{m}$ ) occurs in the groundmass. In



**Fig. 3** BSE images of secondary minerals in Montasset microgranite. **a–d** Show thickset synchysite in garnet fractures (**a**), within feldspars (**b, d**) and as aggregates in groundmass (**c**). Sometimes, thorium-silicates can be included in synchysites (**b**). **e–h** Show altered monazite associated with secondary minerals. *Ap* apatite, *Cal* calcite, *Crd* cordierite, *Grt* garnet, *Kfs* K-feldspar, *Qtz* quartz, *Th* Th-silicate, *Gdm* groundmass, *Mnz* monazite, *syn* synchysite



the Charron samples, pristine monazite occurs as inclusions in biotite, quartz, feldspar and spherulite. In the groundmass, monazite grains are commonly grouped in clusters with a size range of 5–30 µm (Fig. 5a).

Altered monazite was only observed in the Montasset samples, especially in the groundmass (Fig. 4e–h). It is highly fragmented, presents dissolved or recrystallised rims

and is associated with secondary minerals (Fig. 3e–h). Altered monazite has a size ranging from 20 to 70 µm, but the grains are usually fragmented into small pieces, <10 µm, whose spatial arrangement allows reconstruction of the original shape of the grain. Altered monazite shows different degrees of dissolution from partially to almost totally dissolved. It is systematically associated with the



**Table 1** Electron microprobe analyses (wt.%) of magmatic minerals from Charron and Montasset microgranites

Mineral	Bt	Bt	Chl	Chl	Kfs	Kfs	Kfs	Kfs	Pl	Pl	Pl	Grt	Grt	Grt
Microgranite	CHA	MT	MT	MT	CHA	CHA	MT	MT	CHA	MT	MT	MT	MT	MT
Sample	Cha-6	MTXX6A	MT93-9	MTXX6A	CHA-6	CHA-6	MT93-5	MT93-9	CHA-6	MT93-5	MT93-9	MT93-5	MTXX6A	MT93-9
SiO <sub>2</sub>	35.55	36.56	25.04	28.57	65.18	65.25	64.04	63.93	68.92	66.99	68.22	38.74	37.27	38.16
TiO <sub>2</sub>	3.86	4.24	0.25	0.44	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.03	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.95	15.91	21.98	21.48	18.28	18.66	18.02	18.07	19.99	20.10	19.73	22.21	20.83	21.97
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.00	0.05	0.05	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	–	–	–
FeO	18.65	21.80	30.83	26.80	0.06	0.04	0.00	0.02	0.03	0.04	0.00	27.36	32.09	27.99
MnO	0.10	0.08	0.31	0.23	0.00	0.00	0.05	0.00	0.01	0.03	0.02	0.56	1.03	1.24
MgO	10.89	8.57	8.22	8.94	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	10.24	6.23	8.02
CaO	0.04	0.01	0.04	0.09	0.04	0.25	0.00	0.00	0.25	0.06	0.17	1.05	1.34	2.43
Na <sub>2</sub> O	0.41	0.41	0.00	0.03	0.08	3.00	0.18	0.17	11.41	11.84	11.47	–	–	–
K <sub>2</sub> O	9.56	9.23	0.15	1.06	17.09	12.13	17.13	16.81	0.14	0.07	0.12	–	–	–
F	1.22	2.17	0.02	0.17	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Total	97.24	98.97	86.90	87.86	100.80	99.35	99.46	99.00	100.75	99.16	99.73	100.15	98.82	99.86

Bt biotite, Chl chlorite, Grt garnet, Kfs K-feldspar, Plag plagioclase, CHA Charron microgranite, MT Montasset microgranite

secondary minerals quartz, thorite, fluoro-apatite and synchysite. Quartz pseudomorphs the monazite grains (Fig. 3f–h), thorite can partially pseudomorph them or crystallises close by <100 µm (Fig. 3e–h), and fluoro-apatite (Fig. 3g) and synchysite crystallise around or next to the altered monazite (<10 µm). Secondary newly formed monazite domains recrystallise in the pseudomorph and display different chemical composition.

#### Chemical compositions of the Montasset monazite

Monazite compositions are reported in Tables 2, 3 and in Fig. 6. The distribution of Y, Th, Ca and La in altered monazite grains is shown in Fig. 7 (see electronic supplementary material S2 for the analytical methods).

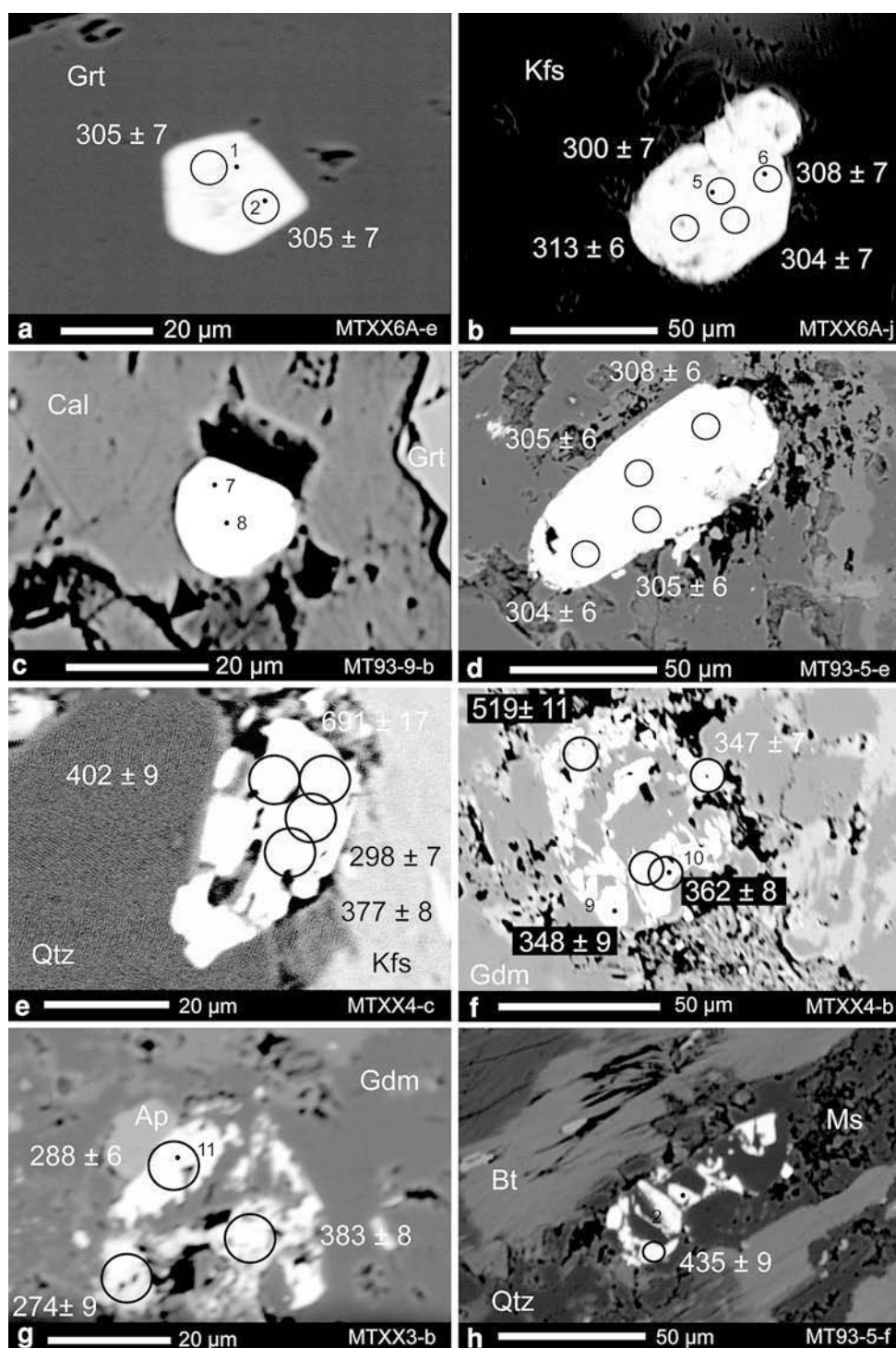
In the Montasset samples, the composition of pristine monazite is rather homogeneous (Table 2; Fig. 6a–d) as shown by La and Th mapping (Fig. 7a). Most variations are due to the replacement of light REE (LREE) by mid-heavy REE (MREE), with constant actinide content (Fig. 6a). In most samples, Y content is low (<1.5 wt.%) except for some monazite grains included in garnet where the Y content can reach 3.1 wt.%, usually correlated with the decrease in the Th content. Chemical mapping underlines also the slight variability of Y within a single grain (Fig. 7a). Only two monazite grains included in calcite (Fig. 6b) display a different pattern with a higher Ca content (up to 2.66 wt.%) than the other pristine monazite grains (average CaO: 1.0 wt.%), which is not balanced by the brabantite exchange ( $2\text{REE}^{3+} = \text{Th}^{4+} + \text{Si}^{4+}$ ). The very small size of these grains may have induced a contamination by the surrounding calcite during analysis. Consequently, this Ca-enrichment can hardly be considered a real chemical characteristic in these grains.

The altered monazite (Table 3) displays a larger range of compositions compared to the pristine ones (Fig. 6). Although some grains have element contents similar to the pristine monazites, most of them display higher actinide, and lower LREE and MREE contents (Table 3; Fig. 6a). These variations result from an inverse correlation between Th, Ca and LREE, following the brabantite exchange (Fig. 6b). Y content is highly variable (0.38–3.06 wt.%) in the altered monazite, and these variations seem uncorrelated with the other elements. Figures 6c, d show that the Pb is not correlated with the parent elements, that is, Th and U. Indeed, the U contents in the altered and pristine monazite are mostly similar (except for two analyses which display a U content up to 20,000 ppm), while many domains in the altered monazite are Th- and Pb-rich (Fig. 6c, d). In these domains, the Pb enrichment is usually higher than the Th enrichment, the latter being highly variable. Although the distinction between core and rim is difficult because of the fragmentation of the initial grains, Th and La mapping underline that Th-rich domains are rather localised in the rims and have lower LREE content compared to the fragments in the cores (Fig. 7b, c). These domains are interpreted here as newly recrystallised monazite during the fluid/monazite interaction.

#### Chemical compositions of the Charron monazite

Pristine monazite from the Charron samples has a lower LREE content and higher actinide (Fig. 6a) and Ca contents (Fig. 6b) than the pristine and altered monazite populations of the Montasset samples (Fig. 6a–c; Table 4). The compositions are also widely scattered compared to that of the pristine Montasset monazite. Compositions

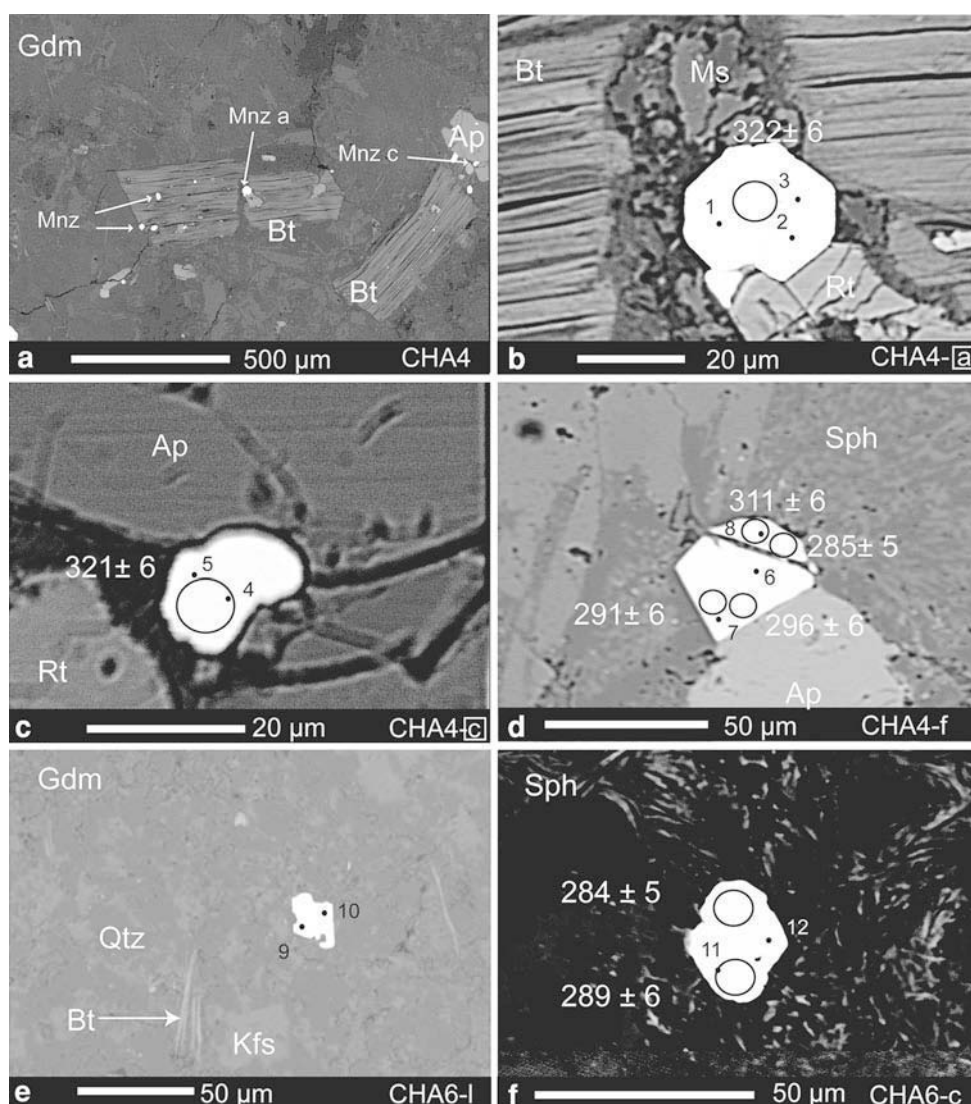
**Fig. 4** BSE images of pristine (a–d) and altered (e–h) monazites in the Montasset microgranite. Pristine monazite can be included in garnet (a), quartz and feldspar (b), calcite (c), or groundmass (d). It can be euhedral to sub-euhedral (a and b) and is sometimes a little corroded (d). Altered monazites are partially dissolved and occur in the groundmass. Numbers correspond to microprobe analyses reported in Table 2 for the pristine monazite and in Table 3 for the altered monazites. Circles show the location of LA-ICPMS pits (7  $\mu$ m) and their corresponding  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages in Ma (2 $\sigma$  level). *Ap* apatite, *Bt* biotite, *Cal* calcite, *Gdm* groundmass, *Kfs* K-feldspar, *Mnz* monazite, *Ms* muscovite, *Pl* plagioclase, *Qtz* quartz, *MT* Montasset microgranite



follow the brabantite exchanges and are related to the textural position of the monazite; crystals included in or neighbouring biotite have higher Th and lower LREE contents than those observed in the spherulites or in the groundmass (Table 4). La and Th mapping underline slight

chemical variations within a single grain (Fig. 7d). Contrary to the Montasset monazites, the variation of the Y content in the Charron microgranite is inversely correlated with LREE contents (La to Nd) and positively correlated with U and MREE contents (Pr to Gd) (Fig. 6e, f).

**Fig. 5** BSE images of Charron monazites. Monazite is associated with apatite (**a**, **c**, **d**) and biotite (**a**, **b**) is in the groundmass (**e**), or is in spherulite (**f**). It is euhedral (**b**, **d**, **f**) to sub-euhedral (**c**, **e**). Numbers correspond to microprobe analyses reported in Table 3, and *circles* show the location of LA-ICPMS pits (7  $\mu$ m) and their corresponding  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages in Ma ( $2\sigma$  level). *Ap* apatite, *Bt* biotite, *Gdm* groundmass, *Kfs* K-feldspar, *Mnz* monazite, *Ms* muscovite, *Pl* plagioclase, *Qtz* quartz, *Rt* rutile, *Sph* spherulite, *CHA* Charron microgranite



## U–Th–Pb geochronology

In situ dating by laser ablation ICP-MS was performed in thin section on monazite (see electronic supplementary material S2 for the analytical methods). All monazite data ( $2\sigma$  errors) are reported in electronic supplementary tables S3 and S4.

### U–Th–Pb results in the Montasset microgranite

Sixteen analyses from seven pristine monazite grains display concordant ages at  $307 \pm 2$  Ma in a  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  Concordia diagram as well as in the  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  Tera–Wasserburg diagram (Fig. 8; Table S3).

Twenty-two analyses from nine altered monazite grains in the groundmass display a striking age scattering (Fig. 9):

$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages range from  $272 \pm 6$  to  $691 \pm 17$  Ma and  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ages ranges from  $291 \pm 9$  to  $3,399 \pm 62$  Ma (Table S3). This age scattering corresponds to significant differences between the individual grains and heterogeneities within single grains (Fig. 4e–h). Despite the very low U content in monazite, the composition of the altered and pristine monazites in a Tera–Wasserburg diagram ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  vs.  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ) is informative, especially regarding the influence of common Pb (Fig. 9). In this diagram, seventeen analyses of altered monazites (grey ellipses) define a linear trend which intercepts the concordia curve at  $312 \pm 10$  Ma, which is the same age, within error, as the one obtained for the concordant pristine monazites (empty ellipses). The upper intercept at  $4,975 \pm 4$  Ma corresponds, within error limits, to the  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  isotopic composition of common Pb calculated at 307 Ma, according to the Stacey and Kramers (1975) Pb

**Table 2** Electron microprobe analyses (wt.%) of some monazites included in minerals from the Montasset microgranite (MT)

Analyses	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Microgranite	MT	MT	MT	MT	MT	MT	MT	MT	MT	MT	MT	MT	MT
Samples	MTXX6A-e	MTXX6A-e	MTXX6A-e	MT93-5-b	MT93-5-b	MTXX6A-i	MTXX6A-i	MT93-9-b	MT93-9-b	MTXX6A-f	MT939A-l	MT939A-j	MT939A-j
Location	Grt/ $\mu\gamma$	Grt/ $\mu\gamma$	Grt/ $\mu\gamma$	Grt/ $\mu\gamma$	Grt/ $\mu\gamma$	Kfs/ $\mu\gamma$	Kfs/ $\mu\gamma$	Cal/ $\mu\gamma$	Cal/ $\mu\gamma$	Cal/ $\mu\gamma$	Kfs/encl.	Kfs/encl.	Kfs/encl.
SiO <sub>2</sub>	0.29	0.11	0.65	0.13	0.22	0.17	0.14	0.34	0.21	0.61	0.74	0.21	0.46
CaO	1.28	1.08	0.54	0.51	1.19	1.25	1.73	2.66	1.75	1.12	1.14	1.11	1.13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	31.14	31.19	30.28	31.51	30.80	30.63	31.65	31.89	30.43	29.82	29.91	31.02	30.44
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.17	15.24	13.21	14.11	13.93	13.25	14.07	13.65	14.42	14.30	14.15	14.16	13.94
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.99	29.03	28.97	29.95	27.68	27.18	28.14	27.39	28.31	28.67	28.61	28.99	28.52
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.36	3.27	3.23	2.85	3.19	3.18	2.86	2.93	3.14	2.99	2.94	3.22	3.01
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.05	10.31	12.94	11.64	11.01	11.27	10.55	10.53	10.27	10.32	10.06	11.28	10.79
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.62	1.71	2.52	1.94	1.99	2.25	2.10	1.85	2.12	1.45	1.73	2.03	1.70
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.39	1.53	1.45	1.68	1.64	1.97	1.58	1.32	1.86	1.01	1.03	1.44	1.00
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.78	0.62	0.19	1.44	1.17	1.33	2.76	0.57	1.69	0.32	0.34	0.57	0.37
ThO <sub>2</sub>	4.87	4.16	4.52	2.03	5.53	5.64	3.02	5.61	3.37	6.85	6.92	4.98	6.67
UO <sub>2</sub>	0.94	0.70	0.26	0.47	0.55	0.62	0.39	0.44	0.30	0.34	0.36	0.55	0.37
PbO	0.10	0.08	0.04	0.06	0.09	0.09	0.06	0.07	0.05	0.08	0.09	0.08	0.08
Total	98.86	98.94	98.66	98.21	98.89	98.71	98.94	99.17	97.80	97.81	97.93	99.51	98.40
Ca/Th + U	1.04	1.05	0.56	1.18	0.92	0.94	2.39	1.98	2.26	0.77	0.78	0.83	0.80

Grt: included in garnet; Cal: in calcite; Encl.: in enclave;  $\mu\gamma$ : in microgranite



**Table 3** Electron microprobe analyses (wt.%) of the altered monazites in the Montasset microgranite (MT)

Analyses	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Microgranite	MT	MT	MT	MT	MT	MT	MT	MT	MT	MT	MT	MT	MT
Samples	MTXX6A-i	MT93-5 f	MT93-5 i	MTXX4-a	MTXX3-g	MTXX3-g	MTXX4-c	MTXX4-a	MTXX4-b	MTXX4-b	MTXX3-b	MTXX3-d	MTXX3-c
Location	core	core	core	core				rim	rim	rim	rim	rim	rim
SiO <sub>2</sub>	0.23	1.34	0.51	0.28	0.39	0.96	0.57	0.41	0.23	2.03	1.11	1.28	3.82
CaO	0.97	1.19	1.99	0.98	1.58	1.79	1.15	1.99	1.75	1.94	1.94	1.86	1.79
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30.46	30.95	30.29	30.74	30.52	30.48	31.23	31.02	31.15	31.35	30.64	29.46	29.53
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.70	12.05	10.52	13.90	13.28	12.79	14.00	10.71	12.95	12.64	11.77	10.50	10.86
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.80	26.90	27.00	28.50	26.98	27.38	27.11	25.51	26.01	25.65	26.62	26.00	25.83
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.45	2.84	2.97	2.81	2.83	3.17	2.81	2.42	2.75	2.70	3.17	2.93	3.34
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.36	10.43	11.99	10.88	10.05	9.69	10.43	10.48	9.44	9.57	11.88	12.15	10.97
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.74	1.63	1.87	1.70	1.93	1.92	1.45	1.85	1.89	1.93	1.73	1.85	1.65
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.84	1.34	1.03	1.12	1.49	1.37	1.23	1.40	1.39	1.47	0.87	0.94	0.80
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.45	3.00	0.41	1.59	1.60	1.55	1.59	1.76	1.40	1.69	0.42	0.46	0.38
ThO <sub>2</sub>	4.64	4.71	9.56	4.64	7.93	7.70	6.35	9.65	6.07	7.14	9.68	10.20	9.36
UO <sub>2</sub>	0.12	1.08	0.24	0.21	0.43	0.53	0.55	0.42	2.28	2.22	0.18	0.26	0.23
PbO	0.05	0.10	0.12	0.05	0.11	0.11	0.08	0.13	0.17	0.20	0.12	0.12	0.12
Total	98.74	97.42	98.40	97.31	99.02	99.35	98.47	97.65	97.33	100.37	100.04	97.90	98.59
Ca/Th + U	0.96	0.97	0.96	0.96	0.89	1.03	0.79	0.93	0.99	0.98	0.93	0.84	0.88

evolution model. Five analyses of altered monazites (dashed ellipses, Fig. 9) have been excluded because they are slightly offset to the right of the trend, suggesting discordance. This is probably due to the incorporation of Pb in unstable crystallographic sites of the altered monazite (see discussion below).

Only one monazite grain (MTXX6-a) in the groundmass displays older concordant  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ages (at  $545 \pm 12$  and  $542 \pm 7$  Ma), without evidence of common Pb contamination (Fig. 9). These result suggest the presence of inherited grains in this microgranite (Table S3).

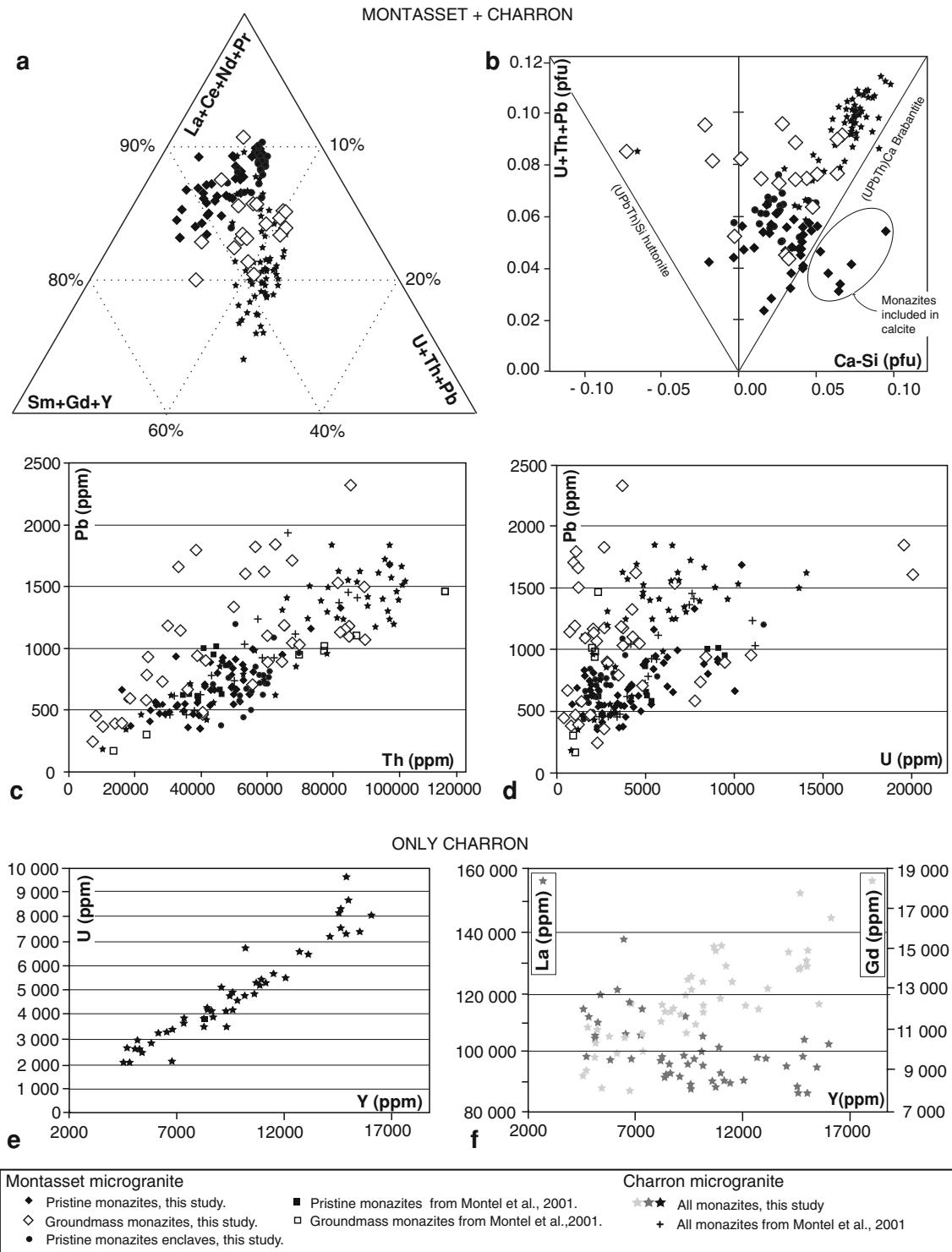
#### U–Th–Pb results in the Charron microgranite

Twenty-three analyses in seventeen monazite grains display  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  apparent ages ranging from  $270 \pm 5$  to  $328 \pm 6$  Ma (Fig. 10; Table S3) with two main groups at  $288 \pm 3$  and  $315 \pm 7$  Ma. Whether the monazites are included in minerals or in the groundmass, the age spreading is the same.  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  apparent ages are older due to a contamination of common Pb in most of the analyses. In a Tera–Wasserburg diagram, the data are strongly scattered. Even the concordant analyses are distributed from 291 to 324 Ma, which corresponds to the same range as the Th–Pb ages. These results, obtained by both U–Pb and Th–Pb systems, suggest the presence of inherited components (Fig. 10). In the Tera–Wasserburg diagram, two groups of ages can be distinguished (except for one data point, CHA4-i, which has a  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  young apparent age at  $276 \pm 6$  Ma). Considering only concordant data, the older group yielded a U–Pb age at  $316 \pm 6$  Ma (MSWD = 1.8;  $n = 4$ ), whereas the younger group yielded a U–Pb age at  $297 \pm 4$  Ma (MSWD = 2.6;  $n = 6$ ). Both groups of ages, that is, around 316 and 297 Ma, are very consistent with the density distribution of the Th–Pb ages, which is less disturbed by the Pb contamination owing to the high abundance of Th in monazite.

#### Oxygen isotope analyses

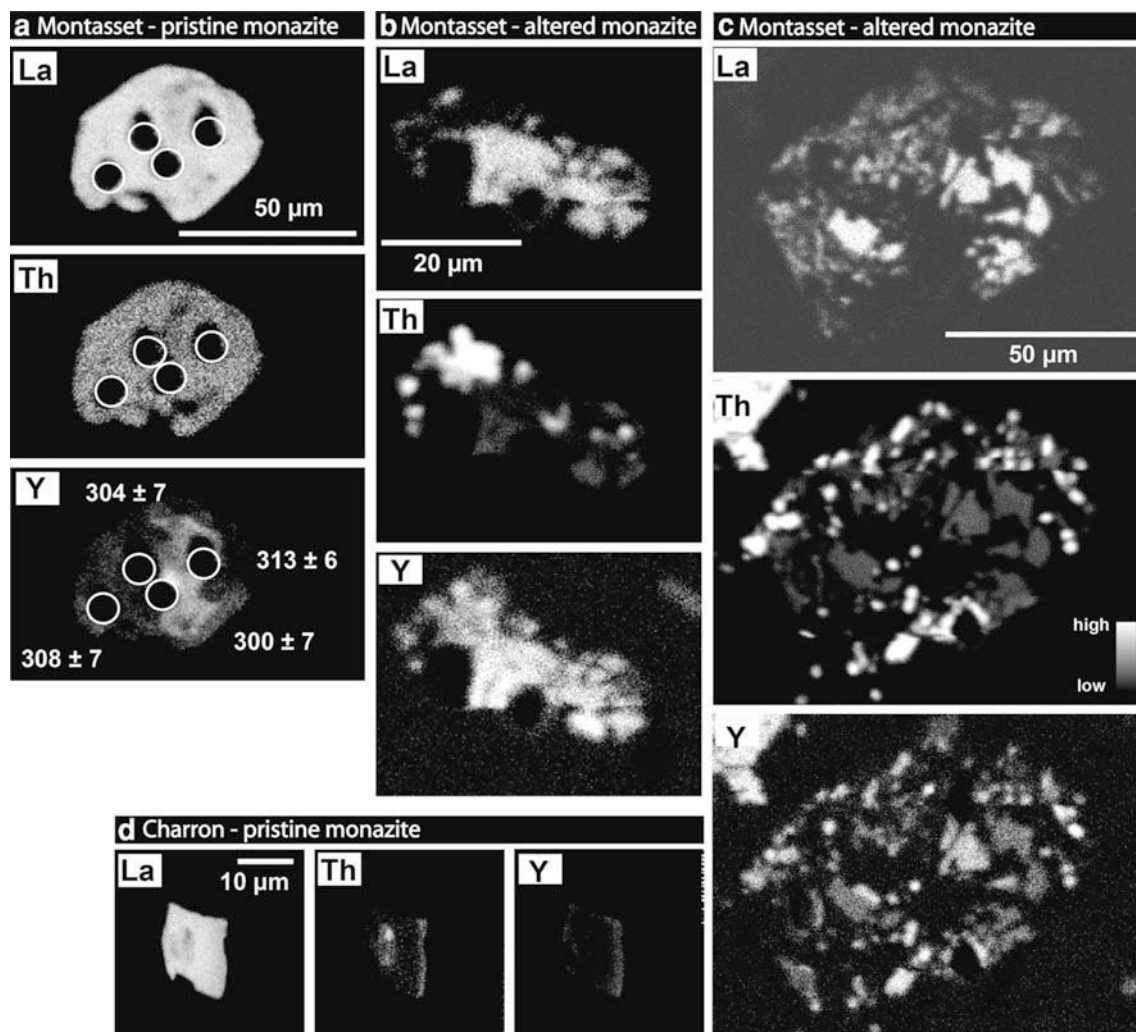
Oxygen isotope analyses were performed at Geosciences Rennes (see electronic supplementary material S2 for the analytical methods), on four samples from the Montasset microgranite (MT93-5; MT93-9; MTXX4; and MTXX6A) and on one sample from the Charron microgranite (Table 5; Fig. 11), in which monazite grains were analysed. The analytical precision is about  $\pm 0.2$  ‰.

The  $\delta^{18}\text{O}$  values of quartz ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{Qtz}}$ ) from the Montasset microgranite are in the range of 11.2–11.7 ‰, slightly lower than the Charron ones ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{Qtz}} = 12.2$  ‰). These values are typical of peraluminous granites with 69–70 ‰



**Fig. 6** Chemical composition of monazites from the Montasset and Charron microgranites. **a** Ternary diagram  $\text{La}+\text{Ce}+\text{Nd}+\text{Pr}-\text{U}+\text{Th}+\text{Pb}-\text{Sm}+\text{Gd}+\text{Y}$  (per formula for 4 oxygens) showing the distribution of monazites from the Charron and Montasset microgranites amongst the main end members: monazite s.s., actinides end-member and mid-heavy REE phosphates. **b**  $\text{U}+\text{Th}+\text{Pb}$  versus  $\text{Ca}-\text{Si}$  diagram (per formula for 4 oxygens) showing the relative proportion

of brabantite and huttonite substitutions. **c**  $\text{Pb}$  versus  $\text{Th}$  diagram (ppm) in the Montasset and Charron microgranites. **d**  $\text{Pb}$  versus  $\text{U}$  diagram (ppm) in the Montasset and Charron microgranites. **e**  $\text{U}$  versus  $\text{Y}$  diagram (ppm) in the Charron microgranite. **f**  $\text{La}$  (black stars) or  $\text{Gd}$  (grey stars) versus  $\text{Y}$  diagram (ppm) in the Charron microgranite



**Fig. 7** X-ray maps (Th, Y, La) of pristine (**a**) and altered (**b**, **c**) monazites from the Montasset microgranite and pristine monazite from the Charron microgranite (**d**); **a** MTXX6A-j; **b** MTXX6A-b;

**c** MTXX3-a; **d** CHA4-z. Circles show the location of ICPMS laser ablation pits (7  $\mu\text{m}$ ) and their corresponding  $^{232}\text{Th}$ – $^{208}\text{Pb}$  ages ( $2\sigma$  level)

of  $\text{SiO}_2$  (Taylor 1968) and provide the magmatic signature of the unaltered rock. The  $\delta^{18}\text{O}$  value of the whole rock ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{WR}}$ ) is nearly constant for the Montasset samples at 11.3–11.7 ‰. In the Charron sample, the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{WR}}$  value is 14.7 ‰. The feldspar isotopic composition varies from 11.4 to 12.5 ‰ in the Montasset samples and is much higher in the Charron sample ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{Kfs}} = 15.7$  ‰). As a rule, the isotopic fractionation between quartz and feldspar ( $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Qtz-Kfs}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{Qtz}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Kfs}}$ ) is negative, ranging from  $-0.1$  to  $-1.0$  ‰ for the Montasset samples, and is  $-3.5$  ‰ for the Charron sample. These results show that the minerals did not preserve the magmatic isotopic equilibrium where  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Qtz}}$  is normally higher than  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Kfs}}$  (Taylor 1968), which indicates hydrothermal post-solidus alteration of the rock and most likely relates to a partial or total isotopic reequilibration of feldspar with an invading fluid (Taylor 1968; Boulvais et al. 2007).

## Discussion

Evidence of the fluid–monazite interaction via elements transfer

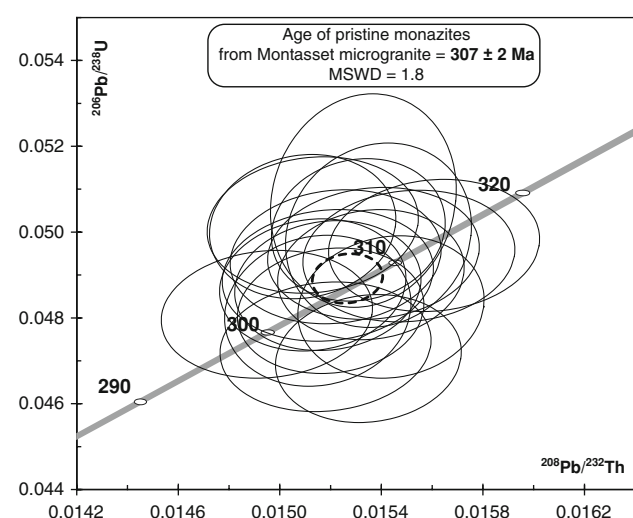
*Fluid/rock interaction in the Charron and the Montasset microgranites*

The reverse (i.e. negative) quartz–feldspar oxygen isotope fractionation in the Montasset and Charron samples (Fig. 11; Table 5) is proof of at least one post-solidus hydrothermal alteration in both microgranites. This is consistent with petrographic observations, such as plagioclase albitisation, K-feldspars sericitisation, cordierite pinitisation and muscovite crystallisation observed in both the Montasset and the Charron microgranites. However, in the Montasset microgranite, the fluid–rock interaction is

**Table 4** Electron microprobe analyses (wt.%) of monazites from the Charron microgranite (CHA)

Analyses	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Microgranite	CHA	CHA	CHA	CHA	CHA	CHA	CHA	CHA	CHA	CHA	CHA	CHA
Samples	cha4 -a	cha4 -a	cha4 -a	cha4-c	cha4-c	cha4-f	cha4-f	cha4-f	cha6-i	cha6-i	cha6-c	cha6-c
Location	Bt	Bt	Bt	Ap	Ap	Ap	Ap	Ap	Gdm	Gdm	Sph	Sph
SiO <sub>2</sub>	0.39	0.49	0.47	0.39	0.40	0.37	0.25	0.38	0.38	0.33	0.22	0.25
CaO	1.87	2.35	1.88	2.54	2.56	2.18	2.07	2.14	1.25	1.16	1.99	2.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30.67	31.06	30.81	30.70	30.95	30.87	30.83	30.85	30.90	31.84	31.10	32.21
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.02	25.14	26.35	26.92	25.20	10.26	11.76	10.39	13.67	13.87	11.72	11.16
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.94	11.06	12.02	11.20	10.55	25.40	26.06	25.00	28.51	28.98	25.32	24.90
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.67	2.95	2.87	2.87	2.98	2.96	3.03	2.83	2.96	3.08	3.00	2.98
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.38	10.54	11.08	10.36	11.08	11.20	10.43	10.51	11.06	11.08	10.07	9.76
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.80	2.20	1.83	1.86	2.26	2.29	2.24	2.08	1.69	1.49	2.18	2.37
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.19	1.31	1.11	1.43	1.37	1.51	1.46	1.42	0.93	0.87	1.91	1.76
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.66	1.04	0.66	0.87	1.15	1.22	1.39	1.53	0.69	0.77	2.04	2.20
ThO <sub>2</sub>	9.47	11.57	10.08	9.10	10.26	10.69	9.35	10.24	6.73	4.98	8.69	8.95
UO <sub>2</sub>	0.34	0.39	0.29	0.40	0.60	0.49	0.64	0.64	0.28	0.28	0.92	1.56
PbO	0.12	0.17	0.13	0.13	0.17	0.14	0.13	0.14	0.08	0.06	0.15	0.16
Total	99.43	100.15	99.48	98.68	99.40	99.47	99.50	98.04	99.06	98.72	99.18	100.22
Ca/Th + U	0.90	0.92	0.85	1.09	1.11	0.92	0.98	0.93	0.84	1.04	0.97	0.95

Gdm: in groundmass; Ap: in or next to apatite; Bt: included in biotite; Sph: included in spherulite



**Fig. 8**  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  versus  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  diagram of analyses in pristine monazites from the Montasset microgranite giving a concordant age at  $307 \pm 2$  Ma

more easily recognisable than in the Charron microgranite. Biotite chloritisation, fluorite, calcite, Th-silicate and synchysite crystallisation suggest specific physicochemical conditions during the fluid interaction and are totally missing in the Charron microgranite. Despite the slightly heterogeneous composition of monazite from the Charron microgranite, the textures (e.g. euhedral shape) suggest the lack of significant reaction between monazite and fluid. In Montasset, apart from the preserved monazite included into

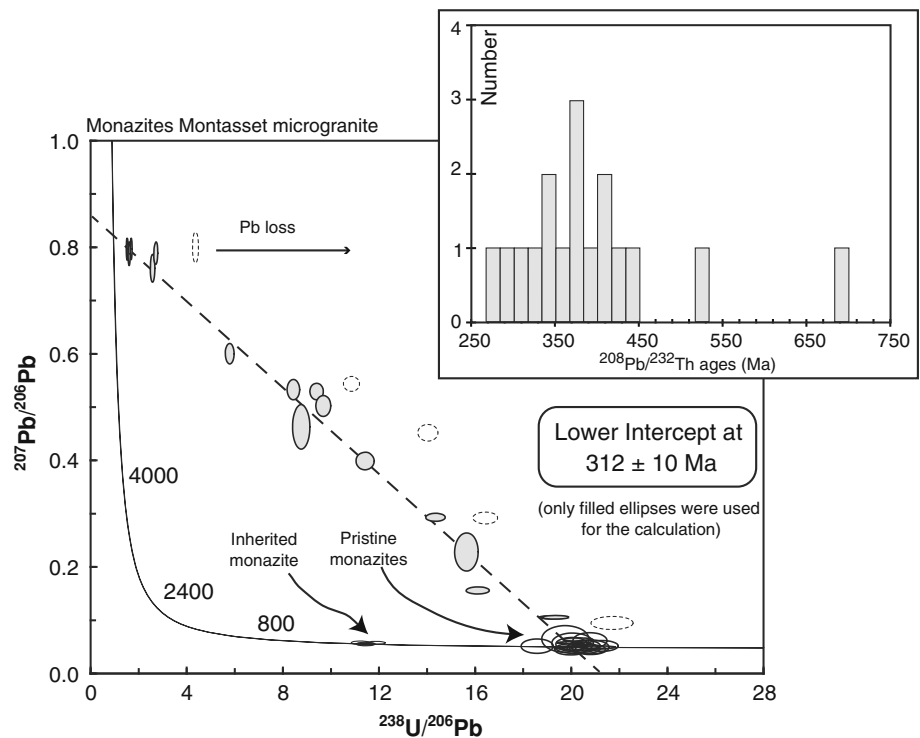
garnet and quartz, all monazite grains in the groundmass (except for MT93-5-e) are corroded and partially or almost totally replaced by Th-richer and LREE-poorer newly formed monazite and/or by secondary minerals (apatite, thorite, synchysite and quartz). This feature is commonly associated with dissolution/precipitation processes in the presence of a reactive fluid (Putnis 2002; Förster 2001; Broska et al. 2005; Hetherington and Harlov 2008).

#### *Element mobility during the monazite alteration in the Montasset microgranite*

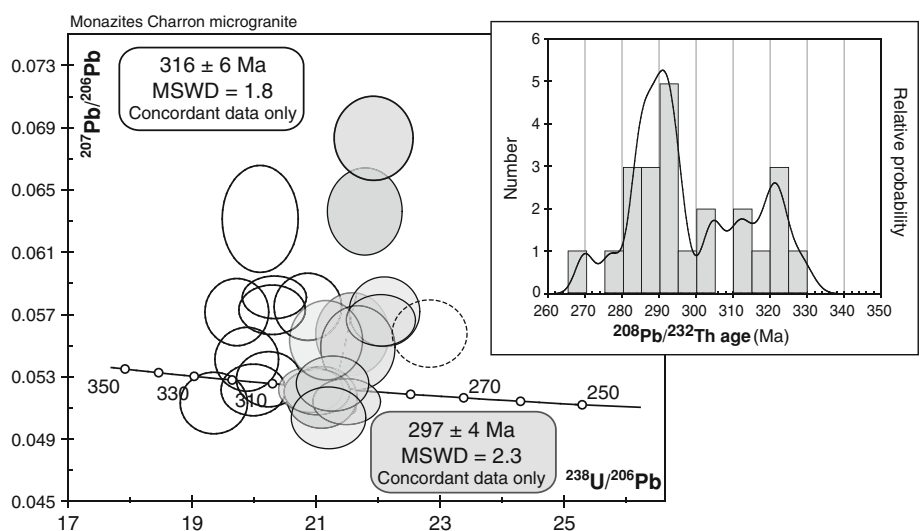
During the dissolution/precipitation processes in the monazite from the Montasset samples, elements such as LREE, P, Y, U and Th were released. At least a fraction of these elements was then redistributed among the secondary minerals and the newly formed monazites. This new monazite always occurs as new domains replacing the initial monazite and never crystallises in the groundmass independently of an initial precursor, suggesting rather pseudomorphic dissolution-precipitation of monazite (Wawrzenitz et al. 2012). Nevertheless, the elements coming from the primary monazite move at least at the grain scale, as evidenced by the presence of thorite and synchysite in the rock. The abundance and spatial distribution of the synchysite both indicate that most of the LREE were preferentially transported over short distances by the fluid and combined with Ca, F, and CO<sub>2</sub> to form synchysite (Förster 2001; Agangi et al. 2010). Y, P, and



**Fig. 9** Tera–Wasserburg diagram of analyses in altered monazites (*filled ellipses*), in altered monazites affected by Pb loss (*dashed ellipses*), pristine monazites and the inherited monazite MTXX6A-a (*empty ellipses*) from the Montasset microgranite. Only altered monazites (*filled ellipses*) were used to calculate the U–Pb age at  $312 \pm 10$  Ma. In the right corner:  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  age probability histogram for all altered monazites



**Fig. 10** Tera–Wasserburg diagram of analyses in monazites from the Charron microgranite. *Filled ellipses* correspond to the analyses performed on the monazite grains that recorded the microgranite crystallisation, while *empty ellipses* correspond to the analyses performed on inherited monazite grains. Both ages ( $297 \pm 4$  and  $316 \pm 6$  Ma, respectively) were calculated with the concordant data only. In the right corner:  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  age probability histogram

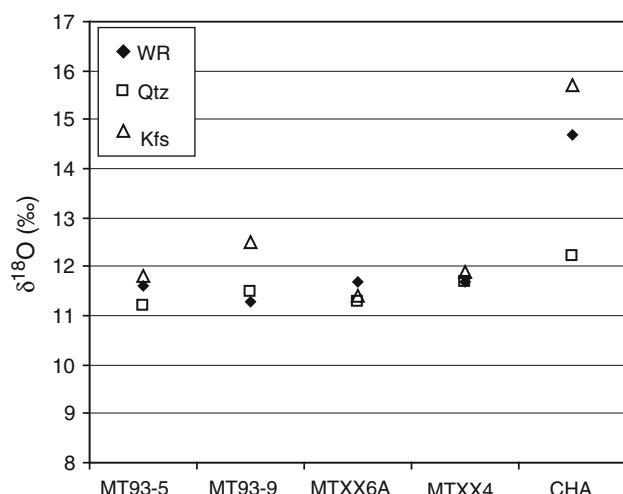


**Table 5** Oxygen isotope composition of quartz and feldspar, and whole rock analysis from samples MT93-5, MT93-9, MTXX6A, and MTXX4 from the Montasset microgranite, and CHA from the Charron microgranite

Microgranite	Samples	$\delta^{18}\text{O}$ (WR)	$\delta^{18}\text{O}$ (Qtz)	$\delta^{18}\text{O}$ (Kfs)	$\Delta^{18}\text{O}$ (Qtz-Kfs)
Montasset	MT93-5	11.6	11.2	11.8	−0.3
Montasset	MT93-9	11.3	11.5	12.5	−1.0
Montasset	MTXX6A	11.7	11.3	11.4	−0.2
Montasset	MTXX4	11.7	11.7	11.9	−0.3
Charron	CHA	14.7	12.2	15.7	−3.5

some Th were incorporated into secondary and scarce Th-silicates and fluoro-apatite (Hetherington and Harlov 2008; Hecht and Cuney 2000; Mathieu et al. 2001; Broska

et al. 2005). The compositions of the altered monazite show that Th was widely incorporated in the newly formed monazite domains with Y, P and the remaining LREE. As a



**Fig. 11** Oxygen isotope composition of quartz, feldspar and whole rock from Montasset (MT93-5, MT93-9, MTXX6A, MTXX4) and Charron (CHA). The graph highlights isotopic disequilibrium in all samples

result, most of the recrystallised monazite domains are enriched in Th and depleted in LREE (Fig. 6a–d), as compared to the pristine one. This was already described for monazites crystals leached by fluids in experiments (Schmidt et al. 2007; Hetherington et al. 2010). During the dissolution of the primary monazite, U was distributed between the newly formed grains, mostly characterised by a U content similar to that of the pristine one (Fig. 6d, except two analyses), and the Th-silicates, which are the only U-bearing secondary mineral containing up to 2 % of  $\text{UO}_2$ . Similar observations were described by Hetherington and Harlov (2008) and Hecht and Cuney (2000).

Finally, the Pb content is higher in the altered monazite grains from the Montasset microgranite than in the pristine ones. This secondarily incorporated Pb, called here “excess Pb”, may have two different origins: radiogenic and common. In the Montasset samples, dissolved monazite (pristine and inherited) is the most important sink of radiogenic Pb in the rock. To a lesser extent, altered zircon grains can also provide radiogenic lead. Common Pb certainly comes from an external source to the rock, probably provided by the fluid. But it may also have been released from common Pb-rich minerals, such as rutile (Cherniak 2000 and references therein), during the fluid–rock interaction. In the Montasset samples, the excess Pb is mainly composed of common Pb as evidenced by the isotopic compositions of the altered monazite analyses in Fig. 9. The upper intercept, corresponding to a  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratio at 0.856, is very close to the  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratio of the common Pb at 307 Ma. Indeed, if the radiogenic Pb would be the most abundant component, the upper intercept of the trend would crosscut the concordia curve at lower values. This result is not a surprise since experimental and natural

studies have shown that monazite incorporates Pb during interaction with a Pb-rich fluid (Seydoux-Guillaume et al. 2002, 2012; Goncalves et al. 2005; Janots et al. 2012). Wawrzenitz et al. (2012) highlighted that pseudomorphic dissolution-precipitation of monazite also favours Pb incorporation. Poitrasson et al. (1996) and Poitrasson et al. (2000) have shown that common Pb enrichment frequently occurs during the granite chloritisation. Common Pb incorporation in altered monazite from pegmatites was also described by Seydoux-Guillaume et al. (2012) as well as in Alpine hydrothermal monazite (Janots et al. 2012). Thus, it seems reasonable to consider that during the fluid–monazite interaction in the Montasset microgranite, newly recrystallised monazites have incorporated common Pb.

The process which favoured Pb incorporation within monazite is not fully understood. Basically, it is assumed that monazite could not incorporate more than a few ppm of excess Pb in its crystalline structure (Parrish 1990). However, Montel et al. (2002a, b) have shown that  $\text{Pb}^{2+}$  could replace  $\text{Ca}^{2+}$  in brabantite to form synthetic  $\text{PbTh}(\text{PO}_4)_2$ . By contrast, TEM study of discordant monazite grains (Seydoux-Guillaume et al. 2003) has shown that Pb could be incorporated as small ( $\sim 50$  nm) Pb-rich inclusions in monazite. In the Montasset samples, the discordance of some data (dashed ellipses in Fig. 9) suggests that the newly formed monazite, which incorporates excess Pb, has an imperfect crystalline structure allowing subsequent discordance and/or Pb loss. Clearly, further investigations of the Montasset samples are necessary to better understand how the Pb could be incorporated into the newly formed monazite.

#### Fluids characterisation

##### *Conditions of the fluid/rock interaction*

In the Montasset microgranite, chlorite geothermometers of Cathelineau (1988) and Jowett (1991) yield a temperature of biotite chloritisation ranging from 250 to 350 °C. Given this low temperature, it could be difficult to ascribe a hydrothermal-magmatic origin for the fluid (i.e. released during the final crystallisation stages of a molten rock). However, the shallow depth of microgranite emplacement could allow fast cooling of a hydrothermal-magmatic fluid, explaining the low temperature measured. Also, the lack of strong hydrothermal alteration in the host rocks does not favour the involvement of large volumes of an externally derived fluid.

Petrological observations and the compositions of the interacting phases provide powerful constraints on the fluid composition. In the two studied microgranites, quartz dissolution, plagioclase albitisation and K-feldspar sericitisation involve a flux of alkali-rich fluid into the system

(Cathelineau 1986; Hetherington and Harlov 2008). In the Montasset microgranite, the composition of the secondary minerals (calcite, synchysite, fluorite) implies that the fluid also transported Ca, F, CO<sub>2</sub>. Ca may be released from the plagioclase during albitisation, although albitisation alone is probably unable to release enough Ca to account for the large amount of calcic minerals present. Thus, an external contribution (i.e. Ca provided by the fluid) seems necessary. Cathelineau (1982) suggested that F can be released by F-rich biotite during the chloritisation and replaced by OH<sup>−</sup> in chlorite. In the pristine biotite (i.e. included in quartz), the F content is up to 2 %, whereas in the chlorites, it is <0.5 %. Moreover, fluorite is usually found in chlorite. All of these evidences suggest that most of the F is originating from the magmatic biotite and was released during chloritisation. Finally, CO<sub>2</sub> was probably provided by the fluid because the magmatic paragenesis is poor in CO<sub>2</sub>-bearing minerals. To summarise, we suggest that if the Montasset and the Charron microgranites were both affected by a similar alkali-bearing fluid certainly linked to their magmato-hydrothermal story, only the Montasset microgranite displays evidence of another, F-rich alteration.

Theoretically, oxygen isotopes could also provide information about the origin of the fluid. This is possible when the fluid/rock ratio is high enough so that the fluid imposes its isotopic signature to the rock. In the Charron microgranite, feldspar has acquired a secondary  $\delta^{18}\text{O}$  value (15.7 ‰) quite different from that expected for a magmatic signature; this latest being estimated around 10.5–11 ‰ considering the quartz magmatic value of 12.2 ‰ (Table 5) and the quartz-feldspar isotopic equilibrium at 600 °C near 1.5 ‰. The value of 15.7 ‰ likely indicates alteration at rather low temperatures, regardless of the origin of the fluid involved (surficial, crustal, magmatic). Nevertheless, thin sections show little evidence of alteration, which is the sign of low fluid/rock ratios. Consequently, we favour an interpretation in which the feldspar equilibrated with internal fluids, possibly exsolved from a magmatic reservoir, without excluding some contribution from the local host rocks. In the more altered Montasset microgranite, with qualitative evidence of larger amounts of invading fluids, two superimposed alteration events are deciphered: a hydrothermal-magmatic one and a Ca-, CO<sub>2</sub>-, F-bearing one. In this situation, caution is more than necessary when discussing oxygen isotopes. Actually, we can only say that a  $\delta^{18}\text{O}$  value of feldspar near 12 ‰ can be obtained by equilibration at greenschist facies conditions with aqueous crustal fluids of unspecific origin. To conclude, the two microgranites host feldspars with distinct oxygen isotope values, which indicate contrasted fluid–rock interactions stories. The Charron microgranite may have interacted with a dominantly magmatic fluid, whereas the Montasset microgranite may also record the late flux of

a crustal fluid. These scenarios are supported by the petrographic descriptions.

#### *F-bearing fluid versus alkali-bearing fluid: impact on monazite alteration*

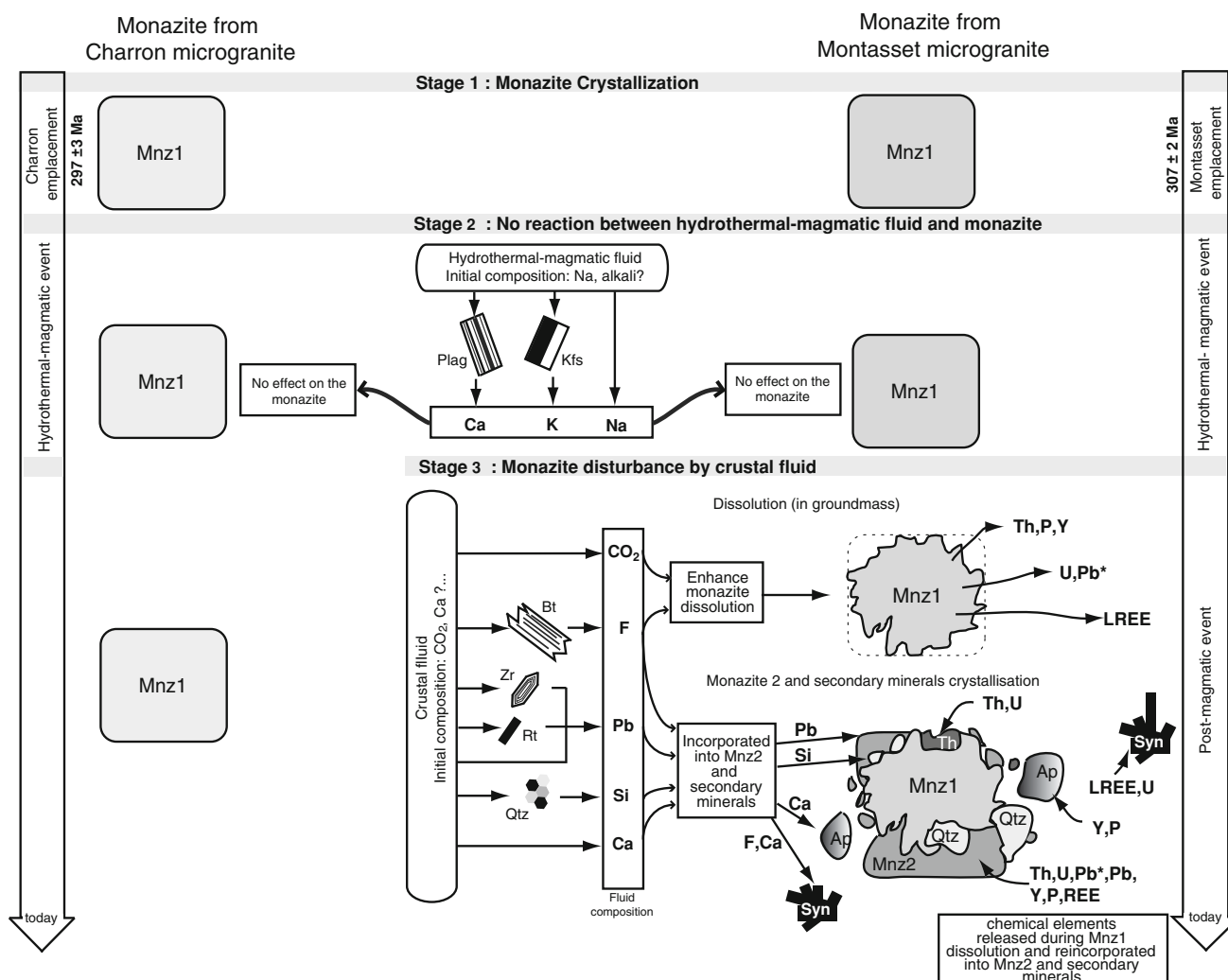
In the Charron microgranite, the absence of chemical and isotopic disturbances in monazite indicates that, during the hydrothermal-magmatic event, the alkali-rich fluid was not able to significantly destabilise monazite. This is in apparent contradiction with some experimental studies (Hetherington and Harlov 2008; Hetherington et al. 2010) which show that Na<sup>+</sup>- and K<sup>+</sup>- bearing fluids can change the composition of monazite and enhance the growth of newly formed Th-enriched monazite. However, it must be noted here that the fluid involved in the Charron evolution was likely derived from the magma itself and consequently was certainly in equilibrium with the microgranite and flowed in limited amounts.

If we compare the Montasset microgranite with the Charron microgranite, we can consider that the disturbance of monazite in the Montasset microgranite did not occur during the alkali-rich hydrothermal-magmatic event, but more probably during a late post-magmatic event. In the Montasset microgranite, the Ca, F, CO<sub>2</sub> fluid mobilised LREE, Th, U, P and probably Y (Fig. 12). These elements have long been considered immobile in aqueous fluids (Cüppers et al. 1973). However, numerous theoretical and experimental studies have investigated their mobility and solubility in fluids of varied compositions and especially in acidic fluids (i.e. CO<sub>3</sub><sup>2−</sup>, Cl<sup>−</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2−</sup> and F<sup>−</sup>-bearing fluids). In our samples, CO<sub>2</sub><sup>−</sup> and F<sup>−</sup> occur in the disturbing fluid. F-bearing fluids are basically considered to be the most efficient medium to mobilise and transport LREE, Y (Wood 1990; Haas et al. 1995), Th and U (Keppler and Wyllie 1991). Numerous studies on natural samples confirm the efficiency of monazite breakdown and LREE release in natural F-bearing fluids (Poitrasson et al. 1996, 2000; Förster 2001). Moreover, F<sup>−</sup> also strongly mobilises zirconium (Rubin et al. 1993) and thus could explain the strong alteration of zircon in the Montasset samples. Consequently, a F<sup>−</sup>-bearing fluid is the best candidate to explain the textures and the chemical changes associated with the Montasset monazite alteration (Fig. 12). The absence of F<sup>−</sup> in the fluid interacting with Charron microgranites could explain why the Charron monazite was not disturbed during the fluid interaction.

#### *Interpretation of the monazite U–Th–Pb ages*

##### *U–Th–Pb ages in the pristine monazites*

In the Montasset microgranite, pristine monazite protected from the F-bearing fluid yielded a concordant <sup>208</sup>Pb/<sup>232</sup>Th



**Fig. 12** Schematic summary of the fluid–rock interactions in the Montasset and the Charron microgranites, showing the distribution of the chemical elements between fluids, microgranite, pristine monazite (Mnz1), newly formed grains of monazite (Mnz2) and secondary minerals. To the right: the Montasset microgranite story, and to the left: the Charron microgranite story (inherited domains in Charron monazite are not considered in this figure). Stage 1: crystallisation of monazite 1 associated with the Montasset microgranite crystallisation at  $307 \pm 2$  Ma and the Charron microgranite crystallisation at  $297 \pm 4$  Ma. Stage 2: an early hydrothermal-magmatic fluid, composed of alkaline elements, interacts with both microgranites but does

not disturb monazites. Stage 3: a late hydrothermal event responsible for pristine monazite alteration occurs only in the Montasset microgranite. An initial fluid, with an unknown composition, interacts with the minerals of the Montasset microgranite allowing the release in the fluids of F,  $\text{CO}_2$ , Ca, Si, Pb.  $\text{CO}_2$  and principally F enhance monazite dissolution and Th, P, Y, U,  $\text{Pb}^*$  and LREE releasing in the fluid. These chemical elements (on the right of the monazite) are recombined with Pb, Si, Ca and F to form new grains of monazite (Mnz2) and secondary minerals such as quartz (Qtz), apatite (Ap), thorite (Th), synchysite (Syn). Bt biotite, Kfs K-feldspar, Plag plagioclase, Rt rutile, Zr zircon

versus  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  age at  $307 \pm 2$  Ma (Fig. 8). This age is interpreted as the crystallisation age of the microgranite, confirming the result obtained by Montel et al. (2002b) at  $306 \pm 12$  Ma in the same samples. In the groundmass, only one monazite grain (MT93-5-e) is pristine and yielded concordant  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ages at around 305 Ma, the same age, within error, as the microgranite host. Among the monazite grains in the groundmass, one grain displays a concordant old age around 540 Ma (MTXX6A-a) interpreted to be an inherited component. This monazite grain is slightly altered with a very thin

corona (5  $\mu\text{m}$ ) surrounding the core of the grain. The presence of inherited grains is not surprising considering the Velay dome results from the melt of old granite dated at  $528 \pm 9$  Ma (Rb–Sr whole rock, R’Kha Chaham et al. 1990). The preservation of this old monazite confirms that monazite may be highly resistant to high-temperature processes.

In the Charron microgranite, all monazite grains are pristine regardless of their textural location. However, the geochronological results show a large scattering of the U–Pb and Th–Pb ages, which is partly due to limited

common Pb incorporation (especially visible with the U–Pb isotopic systems) and inheritance (Fig. 10). Th–Pb and U–Pb isotopic systems yielded similar results; ages around 317–320 Ma may reflect some inheritance from porphyritic granitic magmas emplaced in the Velay between 330 and 315 Ma (Ledru et al. 2001), whereas the ages at around 297 Ma may correspond to the Charron microgranite crystallisation, consistent with the emplacement age of the Velay granite at  $301 \pm 5$  Ma and with the  $291 \pm 7$  Ma EMPA result of Montel et al. (2002b).

#### Isotopic disturbance of altered monazites

Th and Pb enrichment in the altered monazite has very important consequences for the Th/Pb and U/Pb ages. In the Montasset samples, during the monazite dissolution/recrystallisation processes, Pb and Th were independently enriched in variable proportions (Fig. 6). Consequently, the  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ratio in monazite was disturbed, and the isotopic information became confuse. This results in the scattering of the  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages from  $274 \pm 6$  to  $691 \pm 17$  Ma (Fig. 9) and leads to the production of  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages that are older, or in some cases (5 analyses out of 22) younger, than the age of the unaltered monazite (i.e. 307 Ma).

To illustrate this independent behaviour of Pb and Th during the dissolution/recrystallisation processes, we can carefully examine one disturbed monazite from the matrix. In the demonstration, we consider that the excess Pb is only composed of common Pb which seems reasonable in view of the isotopic composition of the altered monazite. The analysis of MTXX4b gave a Th content of around 210,000 ppm (the highest in this sample), a Pb content of around 6,000 ppm and a  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  age of 347 Ma (Table S4). Considering that the measured Th content corresponds to the initial Th content of the pristine monazite, the generated radiogenic  $^{208}\text{Pb}$  for an age of 307 Ma (i.e. the age of the microgranite) is 3,200 ppm (around 3,400 ppm of total Pb). The measured total Pb content is 6,000 ppm and consequently 2,600 ppm are lacking. Considering that the increase in the age is only due to the incorporation of the remaining 2,600 ppm of common Pb, the newly calculated  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  age becomes 437 Ma. This age is much older than the measured age of 347 Ma. Similarly, the amount of common Pb required to increase the Th–Pb initial age of a 307 Ma monazite to the measured 347 Ma age, considering an initial Th content of 210,000 ppm, is only 800 ppm. Finally, this monazite at 347 Ma should contain around 4,200 ppm of total Pb (3,400 ppm of initial radiogenic Pb + 800 ppm of common Pb), which is well below the measured Pb content. The area analysed in this monazite is too rich in Pb, but also too rich in Th. To reconcile the respective levels of Th and Pb with the measured

$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  age, the incorporation of common Pb alone cannot explain the disturbance of the age. We have to consider that during the interaction between the fluid and the monazite, common Pb and Th were also incorporated simultaneously in the newly crystallised domains. Thus, the measured Th content which is very high compared to pristine monazite does not correspond to the initial Th content. Finally, although this calculation approximates the isotopic composition of Pb, it helps to show that the Th/Pb ratio is highly fractionated during the interaction with fluids. The calculation made for this example could be renewed on all altered monazite from the groundmass. It is in agreement with the electron probe analyses showing an increase in Th and Pb in the altered monazite grains (Fig. 6c). Similarly, Wawzenitz et al. (2012) showed Th/Pb fractionation in metamorphic monazite during interaction with fluids, resulting in too old and too young isotopic age domains.

The U/Pb system also provides an age scattering, ranging from  $292 \pm 7$  to  $4,872 \pm 84$  Ma ( $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ages) and from  $361 \pm 10$  to  $4,930 \pm 30$  Ma ( $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ). Because U content remained nearly constant during the monazite/fluid interaction (Fig. 6d; Table 4), the disturbances of the U/Pb ages are mostly due to the incorporation of excess Pb. In the Tera–Wasserburg diagram (Fig. 9), this is well illustrated by a strong scattering of the analyses with a significant common Pb contribution along a linear trend intersecting the concordia curve at  $312 \pm 10$  Ma. This latter age is similar, within error, to the age of the pristine monazite. These results suggest that the U/Pb\* ratio (Pb\* = radiogenic lead) is not fractionated during the dissolution/recrystallisation processes in the presence of fluids, and consequently, the U/Pb ages are only “diluted” by the common lead contamination. The observed differences in the behaviour of U and Th reflect a fractionation of the Th/U ratio during the fluid–rock interaction as reported by Janots et al. (2012) in hydrothermal monazites.

#### Conclusions

In the Montasset microgranite, pristine monazite grains armoured in garnet, quartz or K-felspar are well preserved, whereas F, released during biotite chloritisation, enhanced the partial dissolution of the monazite in the groundmass (Fig. 12). LREE were preferentially combined with Ca, F and  $\text{CO}_2$  to form synchysites. Th was incorporated into the newly formed (and Th-rich) monazite domains or precipitated as thorite. U was incorporated into altered monazite in similar proportions than in the pristine monazite, and into synchysite. Pb, probably coming from the fluid, is incorporated into the altered monazite in variable proportions. The different behaviours of these elements, during



the dissolution/crystallisation processes, have significant consequences on the Th/Pb and U/Pb ages. Firstly, excess Pb increased the measured age of the altered monazite. Secondly, the relatively higher mobility of Th, compared to U, induced variability of the Th/Pb ratio and of the  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages, giving ages both older and younger than those in the pristine monazite. By comparison, the U/Pb ages were only affected by the moderate Pb contamination.

In the Charron microgranite, compositional and isotopic variations of monazite are only due to the presence of inherited domains. Although the oxygen isotope data and petrological observations show interactions with fluid, the composition of the fluid (probably only alkaline) did not trigger the destabilisation of the monazite, even in the matrix. Thus, the Th/Pb and U/Pb magmatic ages were preserved.

This study demonstrates that:

- The chemical composition of the fluid is one of the most important parameters for the disturbance of the Th and U isotopic systems in monazite.
- F- and  $\text{CO}_2$ -rich fluids induce strong dissolution and recrystallisation processes in monazite and enhance Th mobility, while alkaline fluids do not modify the isotopic composition. Consequently, the Th/Pb system is more disturbed during F-rich fluid interaction than the U/Pb system.
- Fluid–rock interaction favours the incorporation of Pb in the newly formed monazite domains.

**Acknowledgments** Thanks are due to Jean-Marc Hénot for his help in the use of SEM and to M. Williams and N. Wawrzenitz for their reviews that significantly improved the manuscript. This work was supported by CNRS-INSU (Syster program).

## References

- Agangi A, Kamenetsky VS, McPhie J (2010) The role of fluorine in the concentration and transport of lithophile trace elements in felsic magmas: insights from the Gawler Range Volcanics, South Australia. *Chem Geol* 273:314–325
- Bea F (1996) Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths: implications for the chemistry of crustal melts. *J Petrol* 37:521–552
- Bosse V, Boulvais P, Gautier P, Tiepolo M, Ruffet G, Devidal JL, Cherneva Z, Gerdjikov I, Paquette JL (2009) Fluid-induced disturbance of the monazite Th–Pb chronometer: in situ dating and element mapping in pegmatites from the Rhodope (Greece, Bulgaria). *Chem Geol* 261:286–302
- Boulton J, Montel JM, Pellier C (2000) Origine du Grenat dans le microgranite du Montasset. *C R Acad Sci Ser IIA* 330:241–244
- Boulvais P, Ruffet G, Cornichet J, Mermet M (2007) Cretaceous albitization and dequartzification of Hercynian peraluminous granite in the Salvezines Massif (French Pyrénées). *Lithos* 93:89–106
- Broska I, Williams CT, Janák M, Nagy G (2005) Alteration and breakdown of xenotime-(Y) and monazite-(Ce) in granitic rocks of the Western Carpathians, Slovakia. *Lithos* 82:71–83
- Budzyn B, Harlov DE, Williams ML, Jercinovic MJ (2011) Experimental determination of stability relations between monazite, fluorapatite, allanite, and REE-epidote as a function of pressure, temperature, and fluid composition. *Am Miner* 96:1547–1567
- Caen-Vachette M, Couturié JP, Fernandez A (1982) Âges radiométriques des granites anatectiques et tardimigmatitiques du Velay (Massif Central français). *C R Acad Sci Ser IIA* 294:135–138
- Cantagrel JM (1973) Signification des âges à l'argon déterminés sur les amphiboles dans les socles métamorphiques anciens. Application au Massif Central français et à l'Aleskod, Sahara algérien. *Annales Fac. Sci. Univ. Clermont-Ferrand*, 50, 282 p
- Cathelineau M (1982) Signification de la fluorine dans les gisements d'uranium de la chaîne hercynienne. *Bull. B.R.G.M.* (2), II, 4
- Cathelineau M (1986) The hydrothermal alkali metasomatism effects on granitic rocks: quartz dissolution and related subsolidus changes. *J Petrol* 27:945–965
- Cathelineau M (1988) The chlorite and illite geothermometers. *Chem Geol* 70:182
- Catlos EJ, Gilley LD, Harrison TM (2002) Interpretation of monazite ages obtained via in situ analysis. *Chem Geol* 188:193–215
- Cherniak DJ (2000) Pb diffusion in rutile. *Contrib Mineral Petrol* 127:87–103
- Cherniak DJ, Pyle JM (2008) Th diffusion in monazite. *Chem Geol* 256:52–61
- Cherniak DJ, Watson BE, Grove M, Harrison TM (2004) Pb diffusion in monazite: a combined RBS/SIMS study. *Geochim Cosmochim Acta* 68:829–840
- Crowley JL, Ghent ED (1999) An electron microprobe study of the U–Th–Pb systematics of metamorphosed monazite: the role of Pb diffusion versus overgrowth and recrystallization. *Chem Geol* 157:285–302
- Cüppers RL, Medaris LG, Haskin LA (1973) Experimental studies of the distribution of rare earths as trace elements among silicate minerals and liquids and water. *Geochim Cosmochim Acta* 37:1499–1512
- Förster HJ (2001) Synchysite-(Y)–Synchysite-(Ce) solid solutions from Markersbach, Erzgebirge, Germany: REE and Th mobility during high-T alteration of highly fractionated aluminous A-type granites. *Miner Petrol* 72:259–280
- Gardès E, Jaoul O, Montel JM, Seydoux-Guillaume AM, Wirth R (2006) Pb diffusion in monazite: an experimental study of  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Nd}^{3+}$  interdiffusion. *Geochim Cosmochim Acta* 70:2325–2336
- Gay M, Duthou JL, Chenevoy M (1992) Âges isotopiques Rb–Sr des leucogranites du Nord-Vivarais (Massif Central) et conséquences géodynamiques. *Geologie de la France* 2:3–7
- Gibson HD, Carr SD, Brown RL, Hamilton MA (2004) Correlations between chemical and age domains in monazite, and metamorphic reactions involving major pelitic phases: an integration of ID-TIMS and SHRIMP geochronology with Y–Th–U X-ray mapping. *Chem Geol* 211:237–260
- Goncalves P, Williams ML, Jercinovic MJ (2005) Electron-microprobe age mapping of monazite. *Am Miner* 90:578–585
- Haas JR, Shock EL, Sassan D (1995) Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochim Cosmochim Acta* 59:4329–4350
- Harlov DE, Hetherington CJ (2010) Partial high-grade alteration of monazite using alkali-bearing fluids: experiment and nature. *Am Mineral* 95:1105–1108
- Harlov DE, Wirth R, Hetherington CJ (2011) Fluid-mediated partial alteration in monazite: the role of coupled dissolution–

- reprecipitation in element redistribution and mass transfer. *Contrib Mineral Petrol* 162:329–348
- Hawkins D, Bowring S (1997) U–Pb systematics of monazite and xenotime: case studies from the Paleoproterozoic of the Grand Canyon, Arizona. *Contrib Mineral Petrol* 127:87–103
- Hecht L, Cuney M (2000) Hydrothermal alteration of monazite in the Precambrian crystalline basement of the Athabasca Basin (Saskatchewan, Canada): implications for the formation of unconformity-related uranium deposits. *Mineral Depos* 35: 791–795
- Hetherington CJ, Harlov DE (2008) Metasomatic thorite and uraninite inclusions in xenotime and monazite from granitic pegmatites, Hidra anorthosite massif, southwestern Norway: mechanics and fluid chemistry. *Am Mineral* 93:806–820
- Hetherington CJ, Harlov DE, Budzyn B (2010) Experimental metasomatism of monazite and xenotime: mineral stability, REE mobility and fluid composition. *Mineral Petrol* 99:165–184
- Janots E, Engi M, Berger A, Allaz J, Schwarz JO, Spandler C (2008) Prograde metamorphic sequence of REE minerals in pelitic rocks of the Central Alps: implications for allanite–monazite–xenotime phase relations from 250 to 610°C. *J Metamorph Geol* 26:509–526
- Janots E, Engi M, Rubatto D, Berger A, Gregory C, Rhan M (2009) Metamorphic rates in collisional orogeny from in situ allanite and monazite dating. *Geology* 37:11–14
- Janots E, Berger A, Engi M (2011) Physico-chemical control on the REE minerals in chloritoid-grade metasediments from a single outcrop (Central Alps, Switzerland). *Lithos* 121:1–11
- Janots E, Berger A, Gnos E, Whitehouse M, Lewin E, Pettke T (2012) Constraints on fluid evolution during metamorphism from U–Th–Pb systematics in Alpine hydrothermal monazite. *Chem Geol* 326–327:61–71
- Jowett EC (1991) Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer. *Geol. Assoc. Canada/Mineral. Assoc. Canada/Soc. Econ. Geol. Joint Annual Meeting Toronto 91, Program with abstracts* 16:A62
- Keppeler H, Wyllie PJ (1991) Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite–H<sub>2</sub>O–HCl and haplogranite–H<sub>2</sub>O–HF. *Contrib Mineral Petrol* 109:139–150
- Krohe A, Wawrzenitz N (2000) Domainal variations of U–Pb monazite ages and Rb–Sr whole-rock dates in polymetamorphic paragneisses (KTb Drill Core, Germany): influence of strain and deformation mechanisms on isotope systems. *J Metamorph Geol* 18:271–291
- Lanzirotti A, Hanson GN (1996) Geochronology and geochemistry of multiple generations of monazite from the Wepawaug Schist, Connecticut, USA: implications for monazite stability in metamorphic rocks. *Contrib Mineral Petrol* 125:332–340
- Ledru P, Courrioux G, Dallain C, Lardeaux JM, Montel JM, Vanderhaeghe O, Vitel G (2001) The Velay Dome (French Massif Central): melt generation and granite emplacement during orogenic evolution. *Tectonophysics* 342:207–237
- Mathieu R, Zetterström L, Cuney M, Gauthier-Lafaye F, Hidaka H (2001) Alteration of monazite and zircon and lead migration as geochemical tracers of fluid paleocirculations around the Oklo–Okélobondo and Bamgombé natural nuclear reaction zones (Franceville basin, Gabon). *Chem Geol* 171:147–171
- McFarlane CRM, Harrison TM (2006) Pb-diffusion in monazite: constraints from a high-T contact aureole setting. *Earth Planet Sci Lett* 250:376–384
- Montel JM, Abdelghaffar R (1993) Les granites tardimigmatitiques du Velay (Massif Central): principales caractéristiques pétrographiques et géochimiques. *Géol Fr* 1:15–28
- Montel JM, Foret S, Veschambre M, Nicollet C, Provost A (1996) Electron microprobe dating of monazite. *Chem Geol* 131:37–53
- Montel JM, Devidal JL, Avignand D (2002a) X-ray diffraction study of brabantite–monazite solid solutions. *Chem Geol* 191:89–104
- Montel JM, Bouloton J, Veschambre M, Pellier C, Ceret K (2002b) Âge des microgranites du Velay (Massif Central Français). *Geologie de la France* 11:5–20
- Mougeot R, Respaut JP, Ledru P, Marignac C (1997) U–Pb geochronology on accessory minerals of the Velay anatectic Dome (French Massif Central). *Eur J Mineral* 9:141–156
- Oelkers EH, Poitrasson F (2002) An experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of a natural monazite as a function of temperature from 50 to 230°C and pH from 1.5 to 10. *Chem Geol* 191:73–87
- Overstreet WC (1964) The geological occurrence of monazite. US Geological Survey Professional Paper, 530
- Paquette JL, Tiepolo M (2007) High resolution (5 µm) U–Th–Pb isotope dating of monazite with excimer laser ablation (ELA)-ICP-MS. *Chem Geol* 240:222–237
- Parrish R (1990) U–Pb dating of monazite and its application to geological problems. *Can J Earth Sci* 27:1431–1450
- Poitrasson F, Chenery S, Bland DJ (1996) Contrasted monazite hydrothermal alteration mechanisms and their geochemical implications. *Earth Planet Sci Lett* 145:79–96
- Poitrasson F, Chenery S, Shepherd TJ (2000) Electron microprobe and LA-ICP-MS study of monazite hydrothermal alteration: implications for U–Th–Pb geochronology and nuclear ceramics. *Geochim Cosmochim Acta* 64:3283–3297
- Poitrasson F, Hancher JM, Schaltegger U (2002) The current state and future of accessory mineral research. *Chem Geol* 191:3–24
- Poitrasson F, Oelkers EH, Schott J, Montel JM (2004) Experimental determination of synthetic NdPO<sub>4</sub> monazite end-member solubility in water from 21°C to 300°C: implications for rare earth element mobility in crustal fluids. *Geochim Cosmochim Acta* 68:2207–2221
- Poujol M, Boulvais P, Kosler J (2010) In-situ LA-ICP-MS U–Th–Pb dating of metasomatic fluid circulation: evidence of regional-scale albitization in the Pyrénées. *J Geol Soc London* 167:751–767
- Putnis A (2002) Mineralogical replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineral Mag* 66:689–708
- R’Kha Chaham K, Couturié JP, Duthou JL, Fernandez A, Vitel G (1990) L’orthogneiss ocellé de l’Arc de Fix : un nouveau témoin d’âge cambrien d’un magmatisme hyper alumineux dans le Massif Central Français. *C R Acad Sci Paris* 311:845–850
- Rasmussen B, Muhling JR (2007) Monazite begets monazite: evidence for dissolution of detrital monazite and reprecipitation of syntectonic monazite during low-grade regional metamorphism. *Contrib Mineral Petrol* 154:675–689
- Rubin JN, Henry CD, Price JG (1993) The mobility of zirconium and other “immobile” elements during hydrothermal alteration. *Chem Geol* 110:29–47
- Schmidt C, Rickers K, Bilderback DH, Huang R (2007) In situ synchrotron-radiation XRF study of REE phosphate dissolution in aqueous fluids to 800°C. *Lithos* 95:87–102
- Seydoux-Guillaume AM, Paquette JL, Wiedenbeck M, Montel JM, Heinrich W (2002) Experimental resetting of the U–Th–Pb systems in monazite. *Chem Geol* 191:165–181
- Seydoux-Guillaume AM, Goncalves P, Wirth R, Deutsch A (2003) TEM study of polyphasic and discordant monazites: site specific specimen preparation using the Focused Ion Beam technique. *Geology* 31:973–976
- Seydoux-Guillaume AM, Montel JM, Bingen B, Bosse V, de Parseval P, Paquette JL, Janots E, Wirth R (2012) Low-temperature alteration of monazite: fluid mediated coupled dissolution–precipitation, irradiation damage, and disturbance of the U–Pb and Th–Pb chronometers. In revision. *Chem Geol* 330–331: 140–158

- Spear FS, Pyle JM (2002) Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks, reviews in mineralogy and geochemistry, phosphates: geochemical, geobiological, and materials importance. *Mineral Soc Am* 48:523–558
- Stacey JS, Kramer JD (1975) Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet Sci Lett* 26:207–221
- Tartèse R, Boulvais P, Poujol M, Chevalier T, Paquette JL, Ireland TR, Deloule E (2012) Mylonites of the South Armorican Shear Zone: insights for crustal-scale fluid flow and water–rock interaction processes. *J Geodyn* 56–57:86–107
- Taylor HP (1968) The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. *Contrib Mineral Petrol* 19:1–71
- Teufel S, Heinrich W (1997) Partial resetting of the U–Pb isotope system in monazite through hydrothermal experiments: an SEM and U–Pb isotope study. *Chem Geol* 137:273–281
- Townsend KJ, Miller CF, D'Andrea JL, Ayers JC, Harrison TM, Coath CD (2001) Low temperature replacement of monazite in the Ireteba granite, Southern Nevada: geochronological implications. *Chem Geol* 172:95–112
- Vitel G, Bandet Y, Gonord H (1994) Âge saxonien des rhyolites du Velay Central (Massif Central). Implications tectoniques. *RST* 1994:66
- Wawzenitz N, Krohe A, Rhede D, Romer RL (2012) Dating rock deformation with monazite: the impact of dissolution precipitation creep. *Lithos* 132–135:52–74
- Williams ML, Hanmer S (2006) Structural and metamorphic processes in the lower crust: evidence from the East Athabasca mylonite triangle, Canada, a deep-crustal isobarically cooled terrane. In: Brown M, Rushmer T (eds) *Evolution and differentiation of the continental crust*. Cambridge University Press, Cambridge, pp 231–267
- Williams ML, Jercinovic MJ, Hetherington CJ (2007) Microprobe monazite geochronology: understanding geologic processes by integrating composition and chronology. *Annu Rev Earth Planet Sci Lett* 35:137–175
- Williams ML, Jercinovic M, Harlov DE, Budzin B, Hetherington CJ (2011) Resetting monazite ages during fluid-related alteration. *Chem Geol* 283:218–225
- Williamson BJ, Downes H, Thirwall MF (1992) The relationships between crustal magmatic underplating and granites genesis: an example from the Velay granite complex, Massif Central, France. *Trans R Soc Edinb Earth Sci* 83:235–245
- Wood SA (1990) The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chem Geol* 88:99–125
- Zhu XK, O'Nions RK (1999) Zonation of monazite in metamorphic rocks and its implications for high temperature thermochronology: a case study from the Lewisian terrain. *Earth Planet Sci Lett* 171:209–220



## 3.2. Discussions complémentaires.

### 3.2.1. L'incorporation de Pb commun dans la monazite

Cette étude a mis en évidence que la monazite peut incorporer du Pb commun (Pbc) lors de sa cristallisation. En effet, les monazites de matrice du microgranite de Montasset présentent un excès en Pb par rapport aux monazites blindées dans d'autres minéraux: elles contiennent jusqu'à 2000 ppm de Pb contre 1000 ppm pour les grains initiaux. Ce Pb en excès peut avoir plusieurs origines: (1) du Pb radiogénique (Pb\*) libéré par d'autres minéraux radioactifs comme le rutile et le zircon qui présentent des textures de dissolution, (2) du Pbc apporté par le fluide et en provenance par exemple du rutile qui est un minéral naturellement riche en Pbc. Or au regard du diagramme Tera-Wasserburg, il apparaît que les âges U-Pb définissent une droite recoupant la concordia à l'âge de la Terre, suggérant un enrichissement en Pbc uniquement. Si la part de Pb\* incorporé en tant que Pb en excès était significative, la droite recouperait la concordia en un âge bien plus jeune, celui de cristallisation des minéraux dont il provient. Il apparaît donc que le Pb en excès mis en évidence dans les monazites est du Pbc. Quelques travaux confirment ces résultats: Poitrasson et al. (2000) et Poitrasson et al. (1996), Janots et al. (2012) et Seydoux-Guillaume et al. (2012) signalent un enrichissement en Pbc dans des monazites altérées et recristallisées suite à un épisode de dissolution-précipitation en présence de fluide.

L'incorporation du Pbc par la monazite a été l'un des points essentiels discutés par les reviewers de l'article, Mickael Williams et Nicole Wawrzenitz. Ils ont en effet souligné que le rayon ionique du Pb ne permet pas son intégration dans le réseau cristallin de la monazite (Parrish, 1990). M. Williams, mais également J. Allaz (communication personnelle), suggèrent que le Pb commun n'est pas localisé dans les sites cristallins de la monazite, mais pourrait être incorporé sous forme de micro ou nano-inclusions, soit de minéraux riches en Pbc, soit de Pbc

seul. Les travaux de Seydoux-Guillaume et al. (2003) semblent confirmer cette hypothèse: des images réalisées au TEM sur des coupes FIB ont mis en évidence la présence de nano-inclusions de Pb dans des monazites. Toutefois, les auteurs reconnaissent que ces inclusions pourraient correspondre à une solution-solide de brabantite de Pb, comme celle synthétisée par Montel et al. (2002). Une autre possibilité est de supposer que les atomes de Pb ont été incorporés dans une monazite dont la structure cristalline présentent de nombreux défauts. De tels défauts pourraient alors expliquer la légère perte en Pb des monazites recristallisées observée en figure 9 de l'article.

La méthode d'incorporation du Pb dans la monazite est donc pour le moment mal connue, et nécessiterait des investigations à très petite échelle que ne permettent pas les méthodes d'analyses traditionnelles.

L'incorporation de Pbc dans la monazite peut avoir de forts impacts sur les datations. En effet, cet excès de Pb va tendre à fortement vieillir les âges apparents. Dans notre étude, on observe un vieillissement de plus de 300 Ma des âges  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  et de plus de 2 Ga pour les analyses  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ . Ceci peut s'expliquer par un enrichissement de l'ordre de plusieurs centaines de ppm de Pbc. Pour les monazites déstabilisées en allanite de Poitrasson et al. (2000), le vieillissement peut atteindre jusqu'à 300 Ma pour l'âge  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  et jusqu'à environ 600 Ma pour les âges  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ . La bonne interprétation des âges enregistrés par la monazite, va donc fortement dépendre de la capacité à identifier la présence ou non de Pbc dans sa structure. Ceci montre l'importance de dater la monazite par des méthodes isotopiques (ID-TIMS, SIMS, LA-ICP-MS) qui sont les seules à pouvoir mettre en évidence la présence de Pbc, à défaut, pour certaines d'entre elles, de pouvoir le corriger quand il est en faible proportion (cas du LA-ICP-MS). A l'opposé, la méthode de datation par microsonde électronique ne permet pas de faire la distinction entre Pb\* et Pbc incorporé lors

de la cristallisation. En conséquence les âges mesurés par cette technique peuvent être biaisés par une contamination en Pb sans qu'il soit toujours possible de la mettre en évidence.

### ***3.2.2. Discussion sur l'âge enregistré par les monazites du microgranite de Montasset***

L'âge de l'évènement hydrothermal, responsable de la perturbation des monazites du microgranite de Montasset, n'est pas discuté dans l'article. C'est ce que nous proposons de faire dans ce paragraphe.

Nous indiquons dans l'article que le vieillissement des âges U/Pb des monazites résulte d'une incorporation de Pbc, et que l'intercept bas à  $312 \pm 10$  Ma obtenu dans le diagramme Tera-Wasserburg correspond, à l'erreur près, à l'âge de cristallisation de la monazite. Ceci implique pourtant une condition sine qua non qui n'a pas été discutée en détail dans l'article : au cours du processus de dissolution-précipitation, le Pb\* libéré par la monazite initiale doit être réincorporé avec les mêmes rapports isotopiques initiaux dans la monazite recristallisée. Or il est très difficile de déterminer quelle quantité de Pb\* (et d'U) a été réincorporé dans la nouvelle monazite. Braun et al. (1998) fournissent l'exemple de monazites recristallisées rajeunies artificiellement car elles n'ont pas réincorporés tout le Pb\* initial. On peut même envisager le cas extrême où l'ensemble du Pb\* issu de la monazite initiale n'a pas du tout été réincorporé dans les nouveaux domaines du fait de sa forte mobilité (Teufel and Heinrich, 1997; Williams et al., 2010). La composante radiogénique du Pb mesuré aujourd'hui résulterait alors uniquement de la décroissance radioactive du Th et de l'U depuis la recristallisation des grains. L'âge le plus jeune fourni par les différents systèmes isotopiques correspondrait donc à l'âge maximal de l'évènement hydrothermal. Dans ce cas, l'âge U-Pb à  $312 \pm 10$  Ma date l'évènement hydrothermal et pas la cristallisation des monazites primaires. Ceci signifie que l'interaction fluide/roche a eu lieu juste après (dans la barre d'erreur) la cristallisation du microgranite. Deux observations semblent cependant en

contradiction avec cette interprétation: 1/ le chronomètre Th-Pb devrait fournir un étalement d'âge similaire. Or ce n'est pas le cas, les âges varient de  $\sim 250$  Ma à  $\sim 690$  Ma. Les âges les plus vieux peuvent s'expliquer par l'incorporation de Pb commun, mais les âges les plus jeunes suggèrent que l'évènement hydrothermal, qui aurait induit une perte totale du Pb\*, n'a pu avoir lieu à  $312 \pm 10$  Ma, mais au plus tard à  $\sim 250$  Ma. 2/ L'hypothèse de non réincorporation du Pb\* dans la monazite nouvellement cristallisée implique un comportement différent entre le Pbc (qui est incorporé) et le Pb\* (qui n'est pas incorporé) dans le même fluide. Or ceci est chimiquement difficile à concevoir.

La différence de comportement entre les systèmes isotopiques U-Pb et Th-Pb suggèrent donc que les modalités d'incorporation du Pb commun et du Pb\* ne sont pas les seuls paramètres entrant en jeu dans l'enregistrement des âges. La mobilité dans le fluide des éléments pères et fils peut fortement influencer les âges en fractionnant - ou pas - les rapports isotopiques U/Pb et Th/Pb et en produisant un excès de Pb commun. La mobilité de ces éléments étant mal connue, il est particulièrement difficile d'interpréter les âges enregistrés, et encore plus de dater l'évènement hydrothermal responsable de la dissolution-précipitation des monazites. A défauts d'arguments contraires, nous considérons que l'âge U-Pb à  $312 \pm 10$  Ma correspond bien à la cristallisation du microgranite.



## *Chapitre 4 :*

---

# ***Enregistrement d'évènements métamorphiques successifs au cours d'un cycle polymétamorphique: exemples des métapélites du Rhodope Central (Bulgarie, Grèce).***

Nous avons indiqué dans le chapitre 1 (§1.2.4.) que la monazite peut présenter des différences de composition chimique et isotopique, d'un grain à l'autre ou intra-grain, reflétant des variations dans les paramètres physico-chimiques de la roche hôte (Zhu and O'Nions, 1999). Ainsi, dans le cas de roches impliquées dans un processus orogénique, la monazite est potentiellement capable d'enregistrer les différentes étapes du cycle métamorphique, de l'évolution prograde à l'évolution rétrograde en passant par le pic de métamorphisme. Mieux encore, elle doit permettre d'enregistrer plusieurs cycles (orogéniques) métamorphiques successifs. Elle facilite donc la construction du chemin Pression-Température-temps suivi par la roche (Pyle and Spear, 2003; Gibson et al., 2004; Finger et Krenn, 2007; Krenn et al., 2012). L'interprétation des évènements enregistrés nécessite une compréhension rigoureuse de l'évolution chimique de la monazite. Or celle-ci ne dépend pas uniquement des conditions de pression et température lors de la cristallisation de la monazite, mais également de la composition minéralogique et chimique de la roche-hôte. Ainsi, la compréhension de l'évènement enregistré par la monazite implique de déterminer dans quelle(s) réaction(s) minéralogique(s), la monazite est impliquée, puis de

relier ces réactions à un évènement géologique plus général. Ce chapitre fournit un exemple de monazites impliquées dans une évolution polycyclique ayant enregistré deux évènements géologiques. Ces monazites sont incluses dans deux métapélites à grenat et disthène provenant de deux zones de cisaillement dans le massif du Rhodope (Grèce et Bulgarie).

Ce travail est présenté sous forme d'un article (soumis à Chemical Geology) dans le §4.1. Des données complémentaires sont présentées dans les deux sous-chapitres suivants: datation et thermométrie sur les rutiles provenant des mêmes échantillons que les monazites étudiées (§4.2.); datation et estimations thermométriques sur des zircons et des rutiles provenant de deux leucosomes localisés à proximité des métapélites (§4.3.).

#### **4.1. Etude de cas** (article soumis à Chemical Geology)

### **The record of distinct high-grade metamorphic events in monazite from garnet-kyanite metapelites of the Central Rhodope (Bulgaria, Greece): a textural, chemical and in situ dating study**

**Didier A.<sup>123\*</sup>, Bosse V.<sup>123</sup>, Cherneva Z.<sup>4</sup>, Gautier P.<sup>5</sup>, Georgieva M.<sup>4</sup>, Paquette J.L.<sup>123</sup>, and Gerdgikov I<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont Université, Université Blaise Pascal, BP 10448, 63000 Clermont-Ferrand, France. \* e-mail: a.didier@opgc.univ-bpclermont.fr

<sup>2</sup> CNRS, UMR6524, LMV, 63038 Clermont-Ferrand, France

<sup>3</sup> IRD, R 163, LMV, 63038 Clermont-Ferrand, France

<sup>4</sup> Sofia University —“SKliment Ohridski”, 15 Tzar Osvoboditel Blvd, 1504 Sofia, Bulgaria

<sup>5</sup> Géosciences Rennes, Université Rennes 1, CNRS UMR 6118, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

#### **Abstract**

Monazite is considered as a robust geochronometer able to record selectively distinct high-temperature events in a polycyclic metamorphic evolution. This study focuses on garnet-kyanite (Grt-Ky) metapelites from the Chepelare Shear Zone (Bulgaria) and the Nestos Shear Zone (Greece), in the central part of the Rhodope Metamorphic Complex. The metapelites from both shear zones have experienced at least two stages of high temperature metamorphism during Alpine times. The first event involved mid-Mesozoic granulite facies dehydration melting that produced peritectic garnet and kyanite. The second event involved mid-Cenozoic lower-grade fluid-assisted partial melting. This second event is well expressed in adjacent felsic rocks but had a limited impact on the Grt-Ky metapelites which better preserve the earlier granulite facies assemblages. Nevertheless, most metapelite samples



display evidence for strong ductile shearing in the presence of fluids. Monazite is present in the highly foliated matrix and as inclusions in garnet and kyanite. Unlike the inclusions, matrix monazites display features of fluid-assisted dissolution-recrystallization. Y-poor domains with U-Th-Pb ages of between ca. 115 and 165 Ma and a mean age of  $140 \pm 10$  Ma represent the largest part of the grains. Y-rich domains with mid-Cenozoic ages occur as thin discontinuous rims, or as elongated overgrowths, or as small satellite grains surrounding the Mesozoic grains in association with secondary minerals such as rutile and small biotite grains. The Cenozoic monazite domains crystallized at the expense of the Mesozoic ones and simultaneously incorporated Y provided by the fluid-assisted resorption of garnet. Many of the U-Th-Pb ages obtained for the Y-rich domains are disturbed by mixing with adjacent Mesozoic domains and/or common Pb incorporation, nevertheless a Tera-Wasserburg lower intercept age of ca. 36 Ma can be calculated for the samples of both shear zones, interpreted as dating the main episode of monazite growth during the Cenozoic. Similar ages exist for the crystallization of leucosomes and pegmatites in the migmatitic gneisses surrounding the Grt-Ky metapelites, indicating that the fluids responsible for the precipitation of the Cenozoic monazites were probably released during the crystallization of nearby anatectic melts. Such deuteritic fluid is usually potassium-rich and is responsible for the crystallisation of K-phases (i.e. micas) at the expense of kyanite or garnet in the studied samples. Together with the associated phases (rutile, fine-grained biotite), many newly grown monazite grains show a preferred orientation (elongated overgrowths, strings of satellite grains) paralleling the matrix foliation. This supports the hypothesis of dissolution-precipitation creep as an efficient mean to promote renewed monazite crystallization during ductile deformation of the host rock.

**Keywords:** Monazite, in situ dating, U-Th-Pb geochronology, LA-ICP-MS, Rhodope, polycyclic metamorphism.

## **1. Introduction**

Monazite (LREE, Th, Y PO<sub>4</sub>) is extensively used for dating metamorphic (e.g., Bingen et al., 1996; Janots et al., 2006; Rasmussen et al., 2007; Bosse et al., 2009; Wawrzenitz et al., 2012), magmatic (e.g., Montel et al., 1993; Poilvet et al., 2012; Didier et al., 2013) and hydrothermal processes (e.g., Poitrasson et al., 2000; Hecht and Cuney, 2000; Mathieu et al., 2001; Townsend et al., 2001; Rasmussen and Fletcher, 2002) in crustal rocks. The low diffusion rate of Pb in its structure prevents resetting, even at high temperatures (e.g., Teufel and Heinrich, 1997; Cherniak et al., 2004; Gardès et al., 2006). Although it is an accessory mineral, monazite is involved in numerous chemical reactions affecting major and accessory minerals during petrological processes. Hence, monazite is considered both a robust geochronometer and a good tracer of geological events (Williams et al., 2007).

Several studies (e.g., Franz et al., 1996; Zhu and O'Nions, 1999; Pyle and Spear, 2003; Finger and Krenn, 2007) have investigated metamorphic monazites with complex compositional zoning, often correlated to age domains. The observed chemical and age domains are tentatively connected to specific metamorphic stages recorded by the host rock. According to numerous authors (e.g., Bingen et al., 1996; Janots et al., 2006; Krenn et al., 2008), the crystallization of new domains in monazite occurs during fluid assisted dissolution/recrystallisation processes associated with the breakdown of other Y-, REE-, and P-carrier phases such as apatite, allanite (Janots et al., 2006), xenotime (Pyle and Spear, 2003; Gibson et al., 2004), REE-carbonates (Förster et al., 2001; Berger et al., 2008), garnet (Pyle and Spear, 2003; Gibson et al., 2004; Rubatto et al., 2013) and/or older monazites (Wing et al., 2003; Rasmussen et al., 2007; Williams et al., 2011; Didier et al., 2013). The possible influence of contemporaneous deformation is illustrated by the study of Wawrzenitz et al. (2012) who document renewed monazite crystallization via fluid-assisted dissolution-

precipitation creep. For assessing the meaning of ages recorded by monazite, it is therefore necessary to constrain the chemical and textural relationships between monazite and the adjacent phases, the invading fluid included. This requires detailed petrological and geochemical studies combined with in situ geochronology, in order to understand the origin of the chemical domains and interpret the corresponding ages.

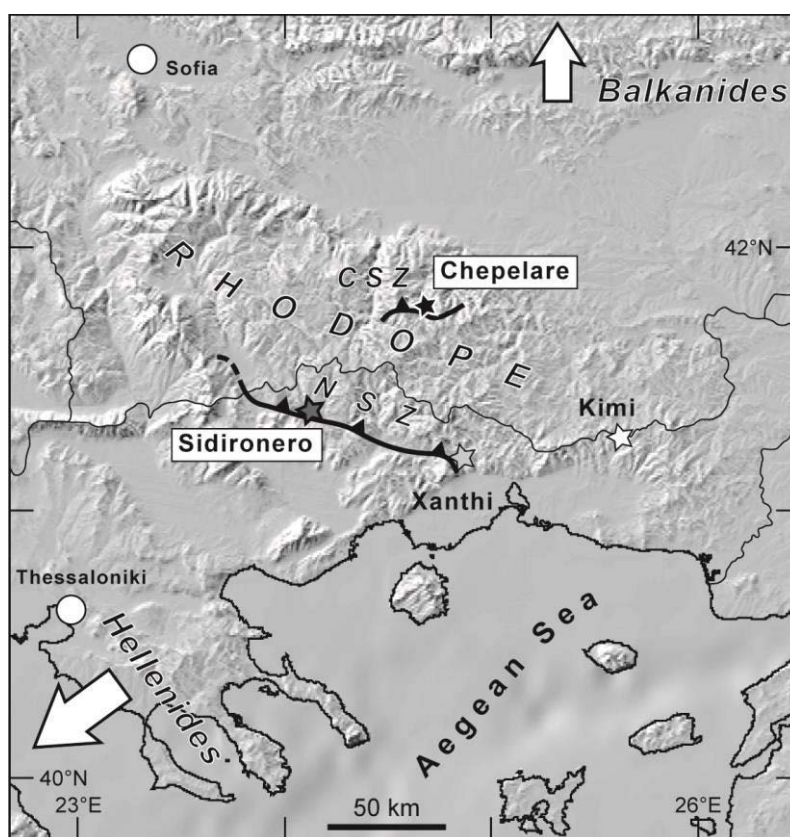
The present study focuses on garnet-kyanite (Grt-Ky) metapelites embedded within two major shear zones of the central part of the Rhodope Metamorphic Complex (Greece, Bulgaria). Monazite grains in these metapelites display contrasting chemical domains characterized by distinct Y-HREE contents and U-Th-Pb ages (mid-Mesozoic and mid-Cenozoic). LA-ICPMS in situ dating and chemical analyses, EMP, and X-ray maps are combined with textural observations to explore the mechanisms that led to the recording and preservation of these chemical domains.

## **2. Geological setting**

### **2.1. The Rhodope Metamorphic Complex**

The Rhodope Metamorphic Complex (RMC), straddling the border between Greece and Bulgaria, occupies a central position in the Alpine orogeny of the eastern Mediterranean, between the southwest-verging Hellenides and the north-verging Balkanides (Fig.1a). It consists of medium- to high-grade metamorphic rocks and abundant granitoid intrusions partly covered by sedimentary and volcanic rocks. The samples used in this study come from two major synmetamorphic shear zones located in the central part of the RMC: the Nestos Shear Zone (NSZ) in Greece (Papanikolaou and Panagopoulos, 1981), and the Chepelare Shear Zone (CSZ) in Bulgaria (Burg et al. 1990). Both shear zones dip northward and consist of a >1 km-thick pile of mylonites displaying top-to-southwest shear sense criteria (e.g., Kiliyas and Mountrakis, 1990; Dimov et al., 1996; Barr et al., 1999; Nagel et al., 2011). An

inverted metamorphic zonation is described across the NSZ, with migmatites overlying upper greenschist-lower amphibolite facies rocks (e.g., Kronberg and Raith, 1977; Zachos and Dimadis, 1983; Kiliass and Mountrakis, 1990; Krohe and Mposkos, 2002; Nagel et al., 2011). Migmatization at higher levels of the NSZ is considered to be either pre-kinematic (Turpaud and Reischmann, 2010; Nagel et al., 2011) or syn- to late-kinematic (e.g., Kronberg and Raith, 1977; Barr et al., 1999) with respect to the main shear fabric. This issue is important for determining whether inverted metamorphism was established during shearing, attesting to synmetamorphic thrusting (e.g., Barr et al., 1999), or before, in which case top-to-SW shearing across the NSZ may reflect extension rather than thrusting (Nagel et al., 2011). No inverted metamorphic zonation is found across the CSZ as both the hangingwall and footwall units display pervasively migmatized gneisses. Within the RMC as a whole, the NSZ and the CSZ are interpreted either as distinct, synthetic shear zones (Ricou et al., 1998) or as two occurrences of a single shear zone (Turpaud and Reischmann, 2010; Nagel et al., 2011).

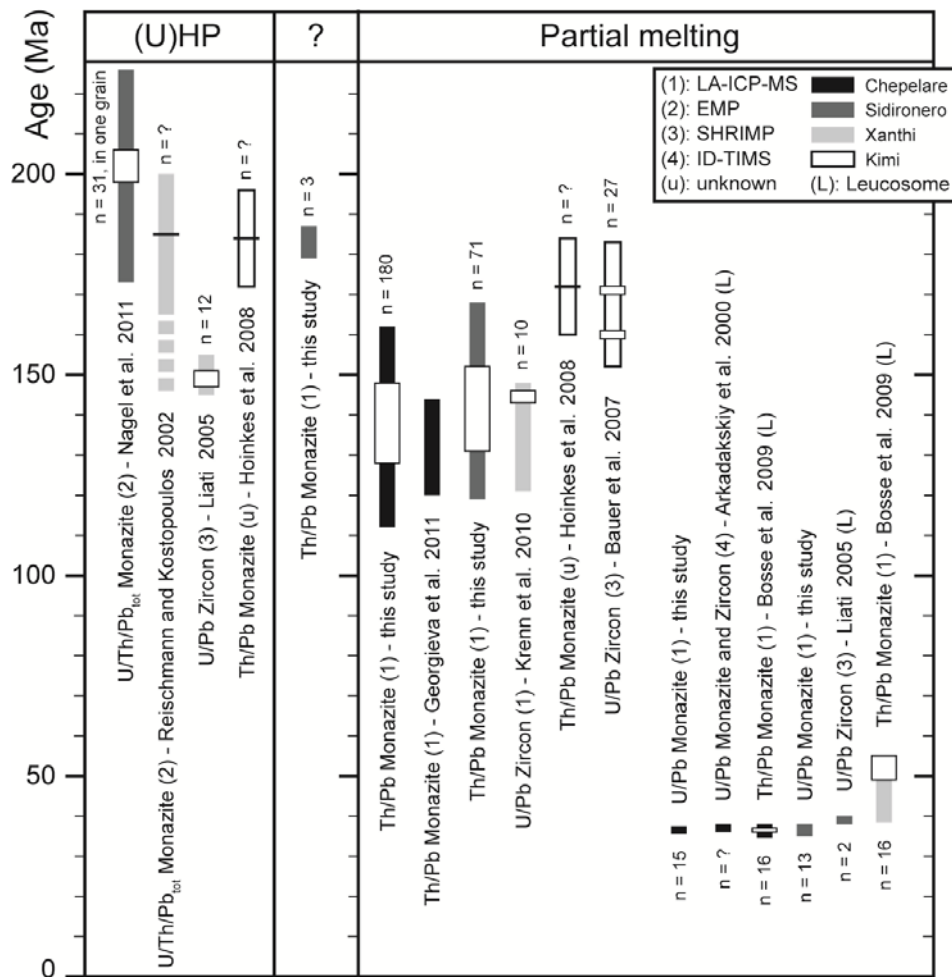


**Figure 1a (previous page):** *Topographic map of the northern Aegean domain centered on the Rhodope Massif, with the locations of the two main shear zones : CSZ, Chepelare Shear Zone; NSZ, Nestos Shear Zone and the investigated areas: Chepelare (CSZ) and Sidironero (NSZ). b. Non-exhaustive reviews of available U-Th-Pb ages related to high grade metamorphism for the RMC in the areas of concern.*

Available geochronological data indicate that at least some of the rocks embedded in the NSZ and the CSZ have experienced several episodes of high grade metamorphism (Fig.1b). Firstly, mid-Mesozoic U-Th-Pb zircon and monazite ages are reported from Grt  $\pm$  Ky metapelites that are similar to those studied in this paper and also exposed further east, in the area of Kimi (Fig.1a). This lithology has received much attention during the last decade because some samples preserve ultra-high pressure (UHP) metamorphic relics such as microdiamond inclusions in garnet porphyroblasts (Mposkos and Kostopoulos, 2001; Perraki et al., 2006; Schmidt et al., 2010; Collings et al., 2011). According to the interpretation of the U-Th-Pb ages, the UHP event occurred either before ca. 170 Ma (at ca. 185 Ma for Reischmann and Kostopoulos, 2002 and Hoinkes et al., 2008; at ca. 200 Ma for Nagel et al., 2011) or at ca. 150 Ma (Liati, 2005; Liati et al., 2011) (Fig.1b). The Grt  $\pm$  Ky metapelites of the NSZ and the CSZ also yield U-Th-Pb ages of between ca. 120 and 145 Ma, interpreted as dating a high-temperature event in upper amphibolite-granulite facies conditions (Krenn et al., 2010; Bosse et al., 2010; Georgieva et al., 2011). For Bauer et al. (2007) and Hoinkes et al. (2008), granulite facies conditions were reached as early as ca. 170 Ma in the Kimi area, in apparent conflict with the hypothesis of UHP conditions at ca. 150 Ma (Liati et al., 2011).

Secondly, many geochronological data document a major mid-Cenozoic event for both the NSZ and the CSZ (Fig.1b). Among them, U-Th-Pb zircon and monazite ages on leucosomes and pegmatoid veins emanating from migmatites document anatexis at ca. 39-53 Ma at higher levels of the NSZ, and at ca. 37 Ma within and above the CSZ (Arkadakskiy et al., 2000; Liati, 2005; Bosse et al., 2009). Eocene migmatites in and around the CSZ result

from relatively low-grade water-assisted partial melting (Cherneva et Georgieva, 2005; Cherneva, 2010). According to our observations, the same holds true in the area of Sidironero, at higher levels of the NSZ (see also Mposkos et al., 2010). Using the available geochronological evidence for two major episodes of metamorphism (Liati, 2005; Bosse et al., 2009), Mposkos et al. (2010) have discussed the petrology of Grt-Ky metapelites from the NSZ in terms of a polycyclic evolution, with a mid-Mesozoic loop reaching UHP conditions followed by granulite facies retrogression, and a mid-Cenozoic loop reaching P-T conditions of ~12 kbar and ~650°C.



**Figure 2:** Simplified geological maps and sample locations in the investigated areas: Sidironero (a) and Chepelare (b). Location of the samples previously described by Schmidt et al. (2010) (Si12b) and Turpaud (2006) (F101) in Sidironero, and by Arkadakskiy et al., (2000) and Bosse et al., (2009) (P04-64) in Chepelare are also reported.

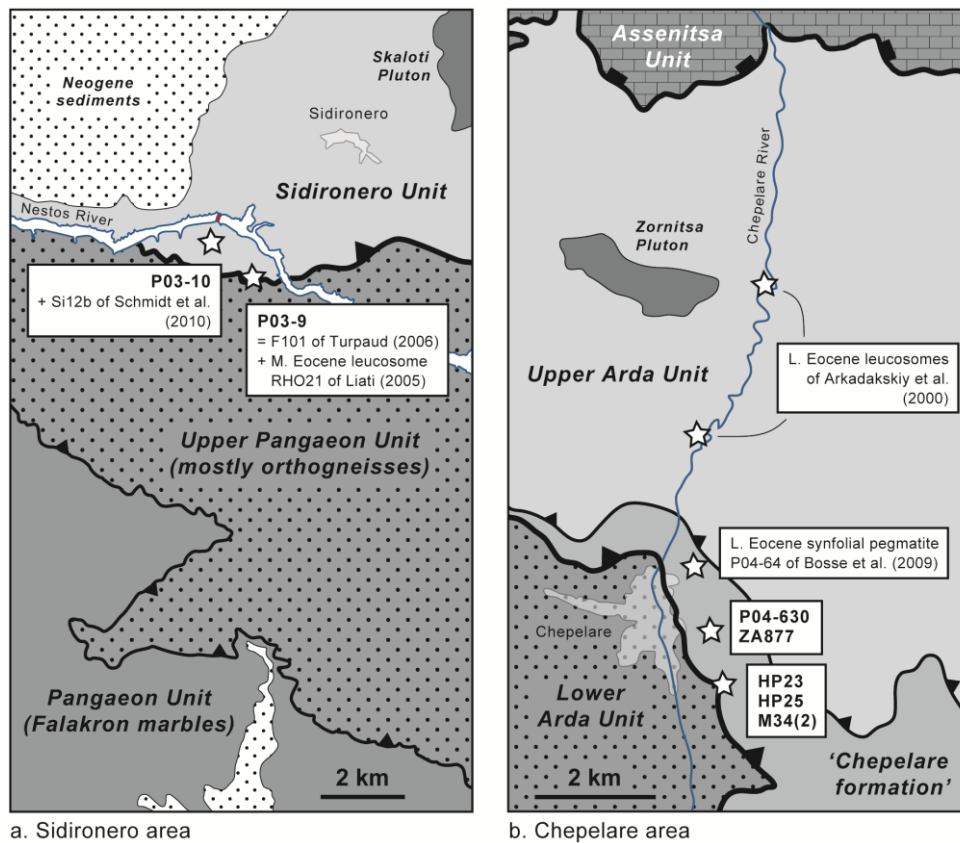
## **2.2. Sampling area near Sidironero (northern Greece)**

The sampling area to the southwest of the village of Sidironero, on the southern flank of the Nestos River valley (Fig.2a), exposes the main tectonic contact associated with the NSZ (Mposkos et al., 1998; Turpaud and Reischmann, 2010; Nagel et al., 2011). It superposes essentially migmatitic rocks of the Sidironero Unit onto a ~5 km-thick pile of orthogneisses (Upper Pangaeon Unit), themselves overlying the Falakron marbles of the Pangaeon Unit through a relatively minor contact. The two studied samples of Grt-Ky metapelite, P03-9 (+41°20'19" +24°12'30") and P03-10 (+41°20'47" +24°11'53"), were collected at lower levels of the Sidironero unit, among essentially migmatitic gneisses, in a part of the pile that displays the pervasive top-to-SW shear fabric characterizing the NSZ.

Sample P03-9 belongs to a 15 cm-thick horizon of Grt-Ky metapelite, from which Turpaud (2006) also extracted his sample "F101" (Fig.2a). According to Turpaud (2006), the presence of exsolved rutile and quartz needles in the largest garnet porphyroblasts of this sample indicates a high Si-Ti garnet precursor, which points to former UHP conditions. Later pervasive top-to-SW shearing is documented through the presence of asymmetric strain shadows made of biotite around the garnet porphyroblasts. Turpaud (2006) estimates P-T conditions of ~8-12 kbar and ~650-750°C for this event.

Sample P03-10 belongs to the same outcrop from which Schmidt et al. (2010) extracted their Grt-Ky metapelite sample "Si12b" (Fig. 2a). Based on the presence of microdiamond inclusions in garnet, Schmidt et al. (2010) proposed a first metamorphic episode reaching ~38 kbar at ~800°C. A Jurassic age is suggested for this event, for which indirect evidence is provided by Electronic Microprobe (E.M.P.) dating of a large monazite grain in the same sample at ca. 200 Ma (Nagel et al., 2011, Fig. 1b). Combined with the evidence arising from a partly retrogressed eclogite nearby, Schmidt et al. (2010) infer a post-

UHP evolution of sample Si12b that goes from eclogite facies conditions at ~22 kbar and ~750°C, to high-grade overprint at >10 kbar and ~750°C, to final retrogression at ~8-10 kbar and ~700°C. Final retrogression involves the growth of biotite at the expense of garnet and white mica and is associated with the main top-to-SW shear fabric, in agreement with Turpaud (2006). The whole post-UHP record is thought to reflect a single metamorphic cycle, distinct from the Jurassic UHP event (Schmidt et al., 2010) and probably Eocene in age (Nagel et al., 2011). For Mposkos et al. (2010), in contrast, the mid-Cenozoic peak P-T conditions were ~12 kbar and ~650°C while the higher grade conditions recorded by some Grt-Ky metapelites probably reflect mid-Mesozoic retrogression following the UHP event.



**Figure 2:** Simplified geological maps and sample locations in the investigated areas: Sidironero (a) and Chepelare (b). Location of the samples previously described by Schmidt et al. (2010) (Si12b) and Turpaud (2006) (F101) in Sidironero, and by Arkadaskiy et al., (2000) and Bosse et al., (2009) (P04-64) in Chepelare are also reported.



### **2.3. Sampling area near Chepelare (Bulgaria)**

The samples from around the city of Chepelare (Fig.2b) have been collected within the so-called “Chepelare Formation” (CF), which consists of a  $\leq 1$  km-thick layered assemblage of variegated rocks sandwiched between two thick sequences of migmatitic gneisses (e.g., Ivanov et al., 1980). Unlike the migmatitic gneisses away from this assemblage, most rocks within and on the margins of the CF are mylonitic, displaying top-to-SW shear sense criteria (e.g., Dimov et al., 1996; Gerdjikov et al., 2003). As a result, the contours of the CF broadly coincide with those of the CSZ (e.g., Burg et al., 1990). The occurrence within the CF of Grt-Ky metapelites with a UHP metamorphic record, first suggested by Kostopoulos et al. (2003) and now confirmed by the report of microdiamond inclusions in garnet porphyroblasts (Collings et al., 2011), has led Gerdjikov et al. (2003) to site the main tectonic contact of the CSZ along the base of the CF. According to this interpretation, the situation of the CSZ is similar to that of the NSZ, with Grt-Ky metapelites with an early UHP record occurring along the base of the hangingwall unit. Due to this similarity, Turpaud and Reischmann (2010) have proposed that the NSZ and the CSZ represent two occurrences of the same shear zone. The similarity of the U-Th-Pb geochronological record of Grt-Ky metapelites from both shear zones (Bosse et al., 2006, 2010; this work) further supports their correlation.

The studied samples, P04-630 and ZA877 (+41°43'20" +24°41'44") and HP23, HP28 and M34-2 (+41°42'55" +24°41'49"), come from lower levels of the CF, southeast of Chepelare (Fig. 2b). The petrology of Grt-Ky metapelite and gneiss samples from the same locations has been described by Georgieva et al. (2007). Evidence was found for an episode of biotite-breakdown dehydration melting, at estimated P-T conditions of ~9-12 kbar and ~700-820°C. From nearby garnet-bearing anatectic melts, Cherneva et al. (2008) and Georgieva et

al. (2011) have deduced comparable P-T conditions of ~16-18 kbar and ~750-850°C. In a preliminary study of samples from the same Grt-Ky metapelite sampled as P04-630, Bosse et al. (2010) found polyphase inclusions of trapped melt in kyanite; the U-Th-Pb dating of monazite in these inclusions has yielded ages of between 137 and 142 Ma. From adjacent garnet-bearing anatectic melts, Georgieva et al. (2011) have obtained U-Th-Pb monazite ages of 137-144 Ma and zircon ages of ca. 120-140 Ma (Fig. 1b). These ages are interpreted as dating the granulite facies melting event. Following this event, the Grt-Ky metapelites recorded retrogression through the sillimanite stability field down to P-T conditions of ~5 kbar and ~550-600°C (Georgieva et al., 2007). These conditions overlap with those of the Eocene water-assisted melting event, at ~6-8 kbar and ~650-700°C (Cherneva, 2010), and subsequent subsolidus deformation of related leucosomes down to ~500°C (e.g., Cherneva and Georgieva, 2005). The overlap suggests that the Grt-Ky metapelites were partially reworked during the Eocene, the growth of fibrolite likely dating from that time (Bosse et al., 2010).

### **3. Samples description, mineralogy and petrography**

#### **3.1. Samples description**

Samples P03-09 and P03-10, from the Sidironero area, consist of garnet and kyanite porphyroblasts up to 1.5 cm in size, plus rare, smaller staurolite crystals within a foliated matrix of muscovite, quartz, biotite and plagioclase (Fig.3ab). In addition to centimetric porphyroblasts, both samples contain abundant garnet grains 2-3 mm in size, also seen in sample F101 of Turpaud (2006). Accessory minerals consist of rutile, apatite, monazite and rare allanite. Foliation is pervasive and pronounced, defined by the preferred orientation of large muscovite flakes and kyanite crystals, smaller-grained aggregates of muscovite and biotite, and quartz ribbons. This foliation and the lithological layering of the metapelites are

concordant with the north-dipping outcrop-scale foliation. Biotite asymmetric strain shadows around garnet porphyroblasts (see also Turpaud, 2006), C'-type shear bands and oblique white mica fishes point to a non-coaxial deformation with a top-to-SW sense of shear, consistent with the kinematics of the NSZ. The flanks of the garnet porphyroblasts opposed to the shear sense are enriched in oxides (Fig.3b), which we interpret as the result of enhanced dissolution in the direction of maximum stress. Such dissolution planes attest to fluid activity during deformation. A dense set of subparallel fractures cut across the largest garnet porphyroblasts, the main ones being filled with biotite (Fig.3a). The orientation of these fractures is consistent with their interpretation as tension gashes opened during the top-to-SW shearing deformation; they document brittle deformation of the garnets during ductile flowing of the matrix.

Samples P04-630 and HP28, from the Chepelare area, consist of centimetric garnet and kyanite crystals plus rare, smaller staurolite crystals within a foliated matrix of biotite, quartz, K-feldspar and rare plagioclase (Fig.3ef). Static replacement of biotite by chlorite is locally developed, and fine-grained muscovite occasionally occurs along the rims of kyanite crystals. Accessory minerals consist of rutile, apatite, monazite and rare zircon. Foliation is defined by the preferred orientation of kyanite crystals and large biotite flakes, coarse-grained quartz ribbons and smaller-grained aggregates of biotite (Fig. 3e). Garnets are crosscut by biotite-filled fractures lying at a high angle to the foliation (Fig. 3f). In the case of P04-630, the only sample whose exposure allows structural observations to be made, this internal foliation is subconcordant to the northeast-dipping foliation of the CSZ. Nevertheless, the rock is clearly exposed as a ~50 cm-thick lens with moderate internal deformation, around which the outcrop-scale mylonitic foliation of the CSZ is warped. Moreover, within the lens, kyanite crystals and quartz-feldspar strain shadows flanking garnets define a NW-SE-trending

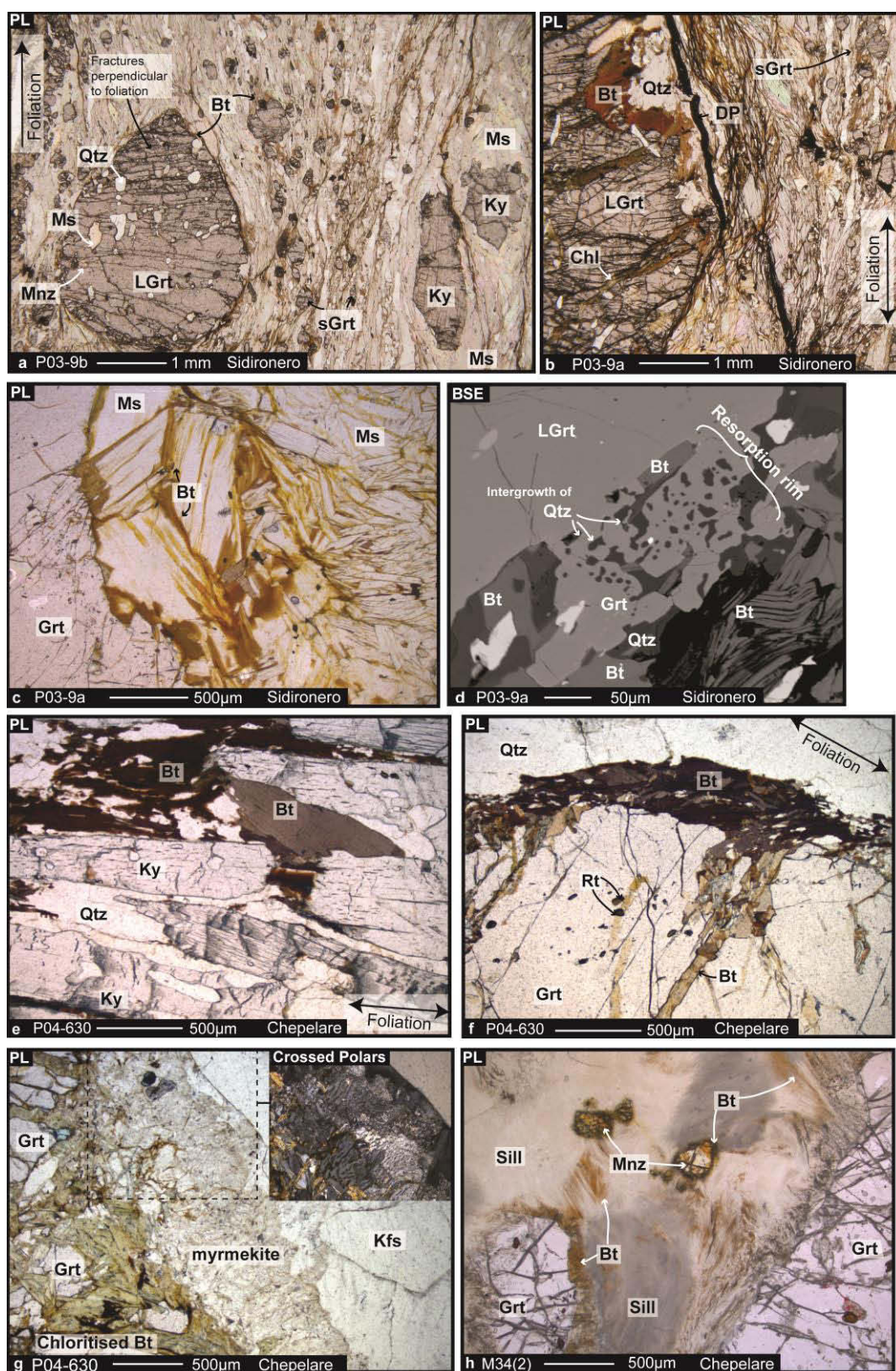
mineral lineation that is clearly distinct from the NE-SW-trending stretching lineation of the surrounding mylonites. Together with the quartz-feldspar strain shadows, leucocratic cm-thick concordant, as well as discordant, veinlets with diffuse margins can be interpreted as in situ melt segregations preserved within the lens. Sample HP23 shows the same assemblage as P04-630 and HP28 except that sillimanite partially replaces biotite. In sample M34(2), quartz and K-feldspar are rare and sillimanite finely intergrown with biotite represents around 60% of the rock volume (Fig.3h).

Comparing samples from the Sidironero and Chepelare areas, the most striking differences are found in the matrix surrounding the garnet and kyanite crystals. At Sidironero, the matrix is strongly deformed and fine-grained (Fig.3ab), it contains abundant muscovite and lacks sillimanite and K-feldspar. At Chepelare, the matrix is coarser-grained (Fig.3e), occasionally preserving features of in situ migmatization (see also Georgieva et al., 2007), and contains K-feldspar, occasionally abundant sillimanite (Fig.3h), and only minor muscovite along the rims of kyanite grains.

### **3.2. Petrography and mineralogy**

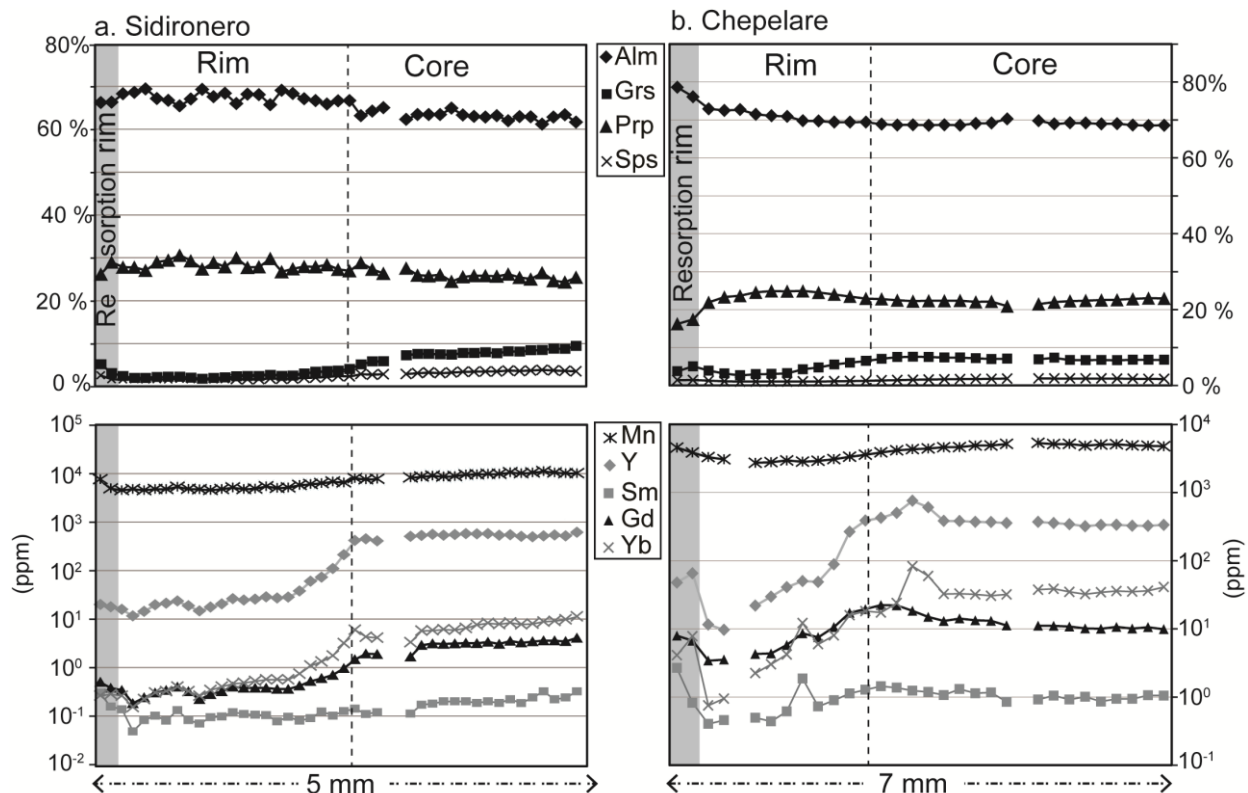
The purpose of this article is not to reconstruct precisely the P-T evolution of the studied metapelites. Several authors have addressed this question on similar samples from the same locations (see sections 2.2 and 2.3). Nevertheless, in order to discuss the reactions enhancing monazite dissolution/precipitation, the successive mineral assemblages need to be identified. Chemical profiles of large garnets are shown in Figure 4. They display concentric chemical zoning allowing the identification of different domains related to three major mineral assemblages (Table 1). The core domain (I) has high Ca, Mn, Y and REE contents and low Mg and Fe contents relative to the inner rim (II), which is particularly depleted in Y

and REE, while the external rim (III) displays resorption, evidenced by an increase in Mn, Y and REE and a decrease in Mg.





**Figure 3:** Photomicrographs and BSE images of Sidironero (a,b,c,d) and Chepelare (e,f,g,h) Grt-Ky metapelites. In the Sidironero samples, garnet occurs in the foliation as large (up to 1cm, LGrt) as well as small crystals (up to 50µm, sGrt) with kyanite (a) in a strongly deformed and fine-grained matrix of abundant muscovite (large flakes and smaller-grained aggregates), quartz and biotite (ab); LGrt are cross-cut by fractures perpendicular to the foliation and filled with Bt (b). Dissolution planes (DP) filled with oxides along the flanks of LGrt attest for enhanced dissolution in the direction of maximum stress (b). Secondary muscovite replaces kyanite (a). Biotite crystallises at the expense of muscovite (c), as well as garnet (b and c) whose rim is partially resorbed, suggesting quartz-garnet intergrowth (d). In the Chepelare samples, garnet and kyanite occurs as large porphyroblasts within a foliated matrix of biotite, quartz, K-feldspar (e). Garnets are crosscut by biotite-filled fractures lying at a high angle to the foliation (f). Static replacement of biotite by chlorite is locally developed (g). Garnet resorption is accompanied by myrmekite growth at the boundary between garnet and feldspar (g and insert in crossed polars). In some samples, sillimanite finely intergrown with biotite represents around 60% of the rock volume (h). Ms: muscovite; Bt: biotite; Ky: kyanite; Qtz: quartz; Chl: chlorite; KFs: Potassic feldspar; Sill: sillimanite, Mnz: monazite. Abbreviations from Kretz (1983). PL: polarized light.



**Figure 4 -** Chemical zoning profile of large garnets in sample P03-9 in Sidironero (a) and in sample P04-630 in Chepelare (b). Almandine (Alm), grossular (Grs), pyrope (Prp) and spessartine (Sps) proportions (top) as well as Mn, Y and REE contents (down) are shown from core to rim.

The first assemblage (I in Table 1) is identified in the core of large garnet with inclusions of kyanite, biotite, quartz, staurolite, allanite, apatite and rutile in the Sidironero samples, and kyanite, biotite, plagioclase, staurolite, muscovite, and monazite in the Chepelare samples. In both localities, the second assemblage (II in Table 1) includes the inner rim of large garnets, which hosts inclusions of kyanite, biotite, K-feldspars (except in Sidironero), quartz, rutile, apatite and monazite. In the Sidironero samples, the inner rim of the large garnets further includes muscovite inclusions; textural relations suggest that, in the matrix, kyanite, the small garnets, large muscovite flakes and plagioclase (An<sub>11</sub>) also relate to the second assemblage. In the Chepelare samples, the inner rim of the large garnets further includes K-feldspar; textural relations suggest that, in the matrix, kyanite, K-feldspar and large biotite flakes also relate to the second assemblage. In all the samples except M34(2), mineral assemblages I and II form the largest part of the rock. In the Chepelare area, they coincide with high pressure granulite facies assemblages described by Georgieva et al. (2007, 2011).

The third assemblage (III in Table 1) is characterized by the crystallization of biotite, quartz and plagioclase at the expense of resorbed garnet rims (Fig.3bdf).

- In the Sidironero samples, muscovite is partly recrystallized as fine-grained aggregates (Fig.3b) while biotite and rutile also crystallize at the expense of earlier muscovite flakes along rims and cleavages (Fig.3c). Ti content and Si/Al ratio decrease from core to rim in muscovite (0.07 to 0.17 pfu and 1.25 to 1.11, respectively), especially at the contact with secondary biotite and rutile, suggesting a concomitant reequilibration of muscovite. Secondary muscovite also crystallizes at the expense of kyanite.

- In the Chepelare samples, garnet resorption is accompanied by myrmekite (An<sub>18</sub>) growth at the boundary between garnet and feldspar (Fig.3g), and matrix biotite is partly

recrystallized as fine-grained aggregates (Fig.3e). In addition, fibrolitic sillimanite replaces biotite (II) in variable proportions: sillimanite is absent in samples P04-630 and HP28; in sample HP23 it replaces about half of the biotite and is accompanied by Mg and Fe oxides; in sample M34(2) biotite (III) is mostly in equilibrium with sillimanite (Fig.3h). The occurrence of fibrolitic sillimanite suggests high temperature-low pressure conditions for the overprint that produced mineral assemblage III.

Subsequent retrogression (assemblage IV in Table 1) is marked by the local development of chlorite at the expense of biotite (Fig.3g) and fine-grained muscovite at the expense of kyanite in Chepelare. In the Sidironero samples, chlorite rarely occurs at the expense of biotite along some of the fractures cutting across the largest garnets (Fig.3b).

Sidironero samples					Chepelare samples				
Minerals	I	II	III	IV	Minerals	I	II	III	IV
Garnet	CORE : Internal RIM		Resorption		Garnet	CORE : Internal RIM		Resorption	
Small garnet			Resorption		Kyanite				
Kyanite					Biotite				
Biotite					Plagioclase				
Plagioclase					K-feldspar				
Quartz					Quartz				
Staurolite					Staurolite				
Muscovite					Muscovite				
Allanite					Sillimanite				
Rutile					Rutile				
Apatite					Apatite				
Chlorite					Chlorite				
Monazite	M1	M2			Monazite	M1	M2		

**Table 1:** Paragenetic sequence in the Sidironero and Chepelare metapelites deduced from the different chemical domains characterized in the large garnets and from microtextural observations.



## 4. Textural, chemical and isotopic characteristics of monazite

Monazites from the samples described above have been studied in thin sections using EMP and LA-ICPMS. For sample ZA877 from Chepelare, monazites were separated and analysed after being mounted on epoxy resin. Monazite compositions are shown in Table 2.

Site	Sidi	Sidi	Sidi	Sidi	Sidi	Sidi	Sidi	Sidi	Chep	Chep	Chep	Chep	Chep	Chep	Chep
Samples	P03-9b	P03-9b	P03-9b	P03-9b	P03-9a	P03-9b	P03-9b	P03-9b	P04-630	P04-630	ZA877	P04-630	P04-630	P04-630	ZA877
location	M1i (grt)	M1i (grt)	M1m	M1m	M2r	M2r	M2r	M0	M1i (grt)	M1i (grt)	M1m	M1m	M1m	M1m	M2r
SiO <sub>2</sub>	0.05	0.15	0.28	0.35	0.92	0.28	0.27	0.04	0.47	0.16	0.11	0.07	0.16	0.33	0.12
CaO	1.50	0.75	2.13	1.16	1.25	1.25	0.87	0.29	1.13	1.17	1.10	1.03	1.04	1.04	0.90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30.06	29.58	28.64	29.55	29.35	29.28	30.88	30.21	30.27	30.10	29.29	29.88	30.40	29.96	30.28
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.41	13.04	15.17	13.90	12.78	13.37	12.60	18.01	14.63	14.63	15.31	14.47	15.41	14.81	14.87
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.14	32.72	31.02	30.86	29.73	28.85	27.63	37.71	28.57	28.92	30.49	29.16	29.60	28.43	29.90
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.35	2.68	2.37	2.81	2.64	3.05	2.89	2.58	2.91	2.82	3.32	2.75	3.18	2.86	3.31
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.53	11.65	10.44	10.22	11.09	11.28	12.62	8.71	10.62	10.78	11.15	11.72	11.54	11.60	11.37
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.18	2.33	1.78	1.78	2.06	2.29	2.17	0.50	1.38	1.48	2.08	1.81	1.74	1.84	1.93
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.66	1.75	0.71	0.95	1.29	1.60	2.17	0.35	1.10	1.48	0.95	1.15	0.86	1.80	1.42
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.49	0.72	0.26	0.53	1.32	1.39	2.00	0.30	0.29	0.67	0.36	0.49	0.20	1.06	1.14
ThO <sub>2</sub>	6.23	3.43	4.66	4.20	6.08	4.03	3.50	0.97	5.97	4.97	4.84	4.12	5.03	4.47	4.25
UO <sub>2</sub>	0.83	0.51	0.40	0.88	0.66	0.66	0.73	0.14	0.29	0.48	0.46	0.56	0.16	0.45	0.43
PbO	0.03	0.03	0.04	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	-	-	0.01	0.06	0.01	0.00	0.02
Total	99.39	99.24	97.81	97.09	99.09	97.23	98.21	99.82	97.63	97.65	99.37	97.16	99.27	98.56	99.84

**Table 2:** EMP analyses of monazites (wt.%) from the Chepelare and Sidironero Grt-ky metapelites. See the text for detailed explanation of M1i, M1m and M2.

### 4.1. Textural characteristics of monazite

In all the samples, monazite occurs either as inclusions in garnet and kyanite porphyroblasts, or in the matrix (Fig. 5 and Fig. 6).

- *Monazite inclusions*

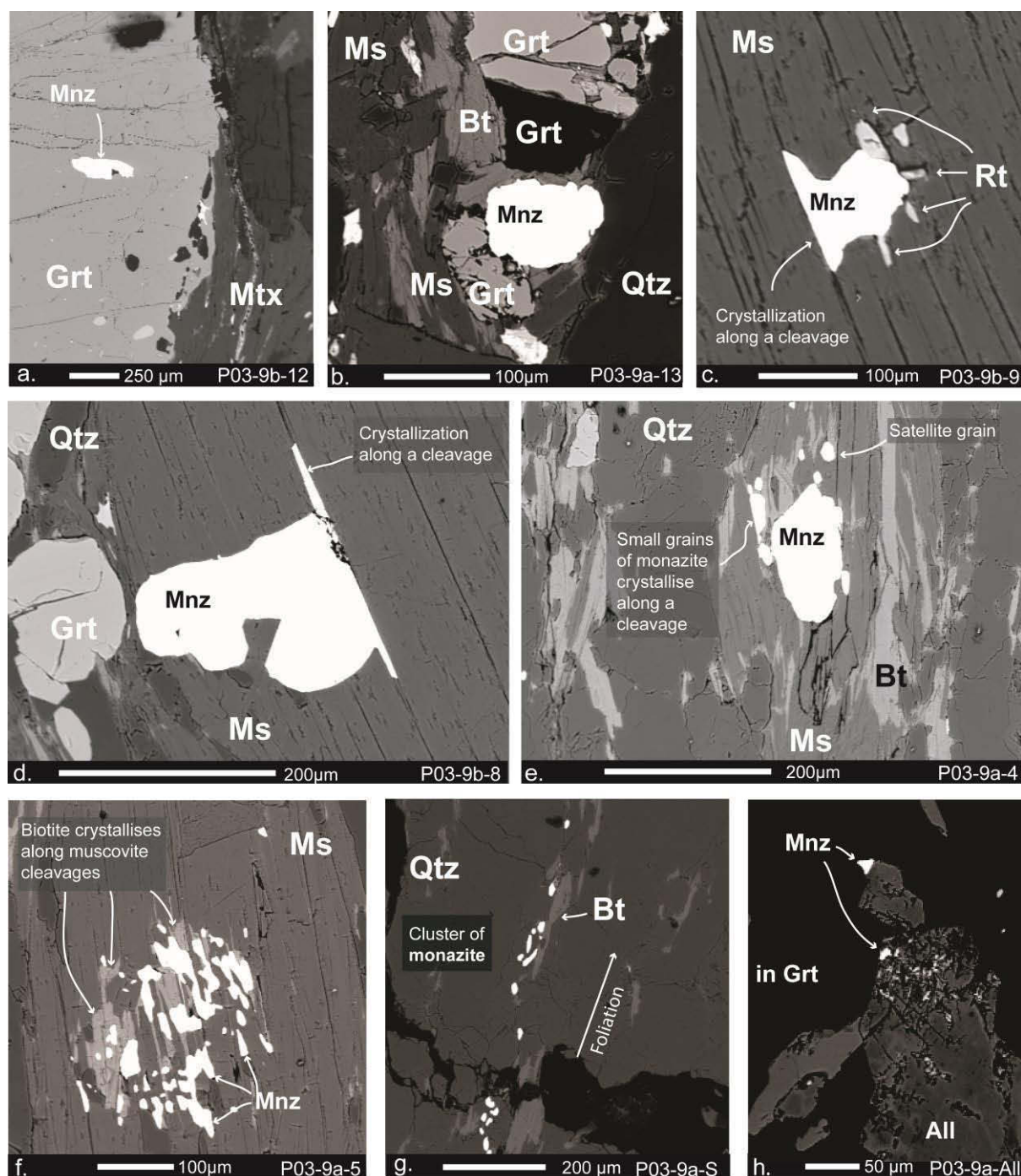
Monazite can be included in the garnet (Fig.5a, Fig.6d) and in the kyanite (150 to 250  $\mu$ m), or in the biotite filling the garnet fractures ( $\sim$ 100  $\mu$ m). In the Sidironero samples, elongate monazite included in the garnet porphyroblasts is located in the inner rim. In the P03-9 sample, small grains of monazite ( $<10$   $\mu$ m) crystallize at the expense of allanite in the garnet core (Fig.5h), suggesting that allanite has been the monazite precursor. However, it was impossible to date the monazite grains surrounding allanite because of their small size ( $<$

10  $\mu\text{m}$ ) and the close proximity of the allanite. In the Chepelare samples, monazite inclusions are present from the core to the rim of the garnets. Allanite has not been observed.

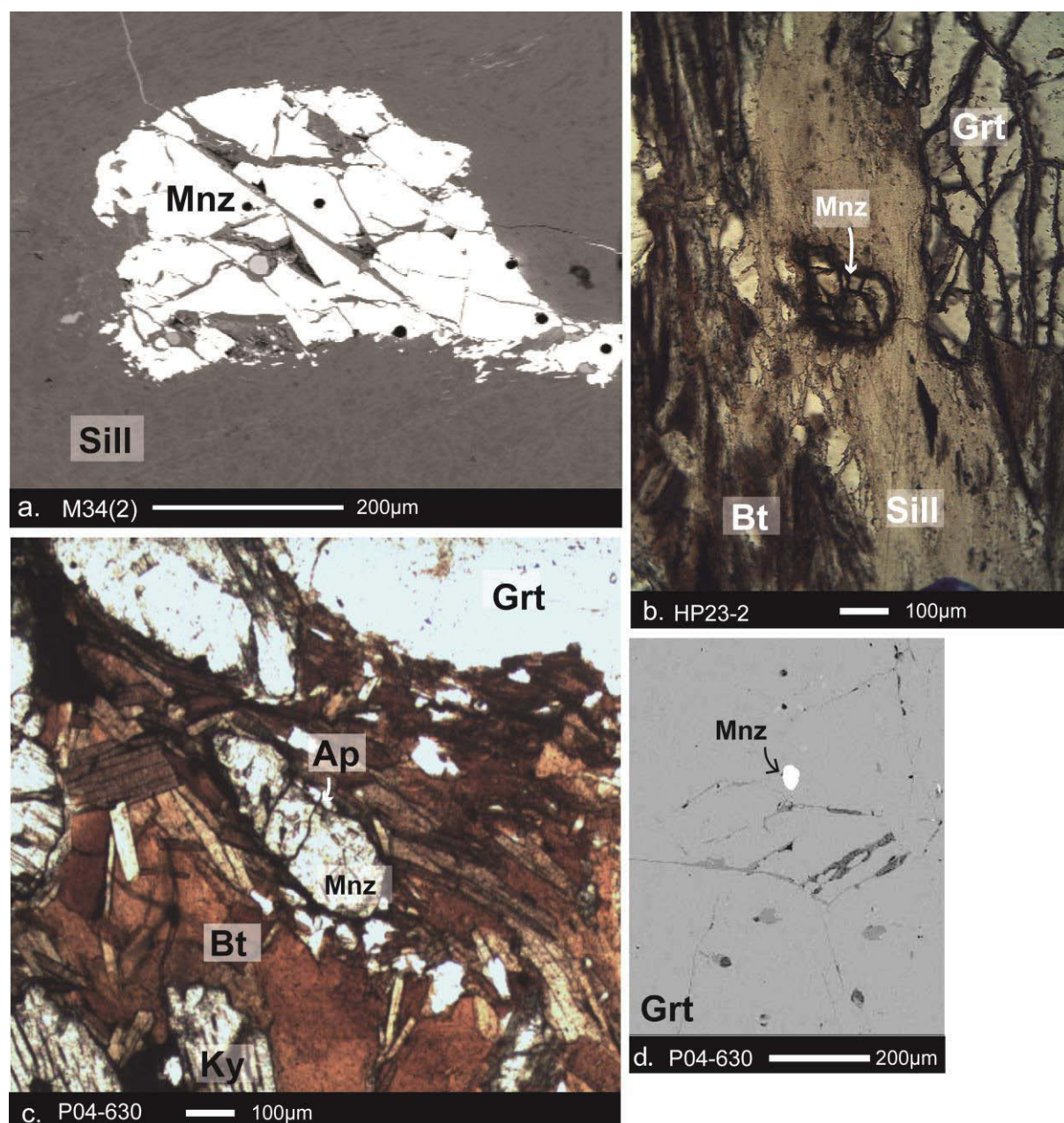
- *Matrix monazite*

In the Sidironero samples, matrix monazites are subhedral to euhedral grains (5  $\mu\text{m}$  to 225  $\mu\text{m}$ ) in contact with muscovite (Fig.5cdef), garnet and biotite (Fig.5abdfg). Monazites included in muscovite show specific features such as i) crystallization channelled along muscovite cleavages (50 to 150  $\mu\text{m}$ ) (Fig.5cde), ii) small satellite grains (5-20  $\mu\text{m}$ ) surrounding a larger monazite grain (Fig.5e), or iii) clusters of more or less contiguous small grains (< 20 $\mu\text{m}$ ) possibly replacing an older grain (Fig.5f). These monazites are commonly associated with Y-rich rutile (Fig.5c) and small biotite grains which also crystallized along the cleavage planes of the host muscovite (Fig.5ef). Strings of small monazite grains (<20  $\mu\text{m}$ ) also occur outside muscovite, paralleling the matrix foliation (Fig.5g).

In the Chepelare samples, matrix monazites (50  $\mu\text{m}$  to 500  $\mu\text{m}$ ) are often associated with biotite crystallizing at the expense of garnet (samples P04-630, HP28) (Fig.6c), or with sillimanite crystallizing at the expense of biotite (samples HP23, M34(2)) (Fig.6ab). Matrix monazites are usually subhedral with irregular rims and isolated grains are scarce and very small.



**Figure 5** - BSE images of monazite from the Sidironero samples. Monazite is included in the inner rim of the large garnet (a), or occurs in the matrix (b-g) associated with small garnets (b,d), biotite (b,f,g,h), muscovite (c,d,f,g), and occasionally rutile (c). M2 monazite overgrowths (see the text for detailed explanations) crystallize along the muscovite cleavages (c,d,e,f). Matrix monazite surrounded by small M2 monazite grains (e), define clusters aligned along the foliation (g) or possibly replace an older grain (f). Small monazite grains crystallise at the expense of allanite in the core of the large garnet (h) suggesting that allanite has been the monazite precursor. Abbreviations from Kretz (1983).



**Figure 6:** Photomicrographs (b,c) and BSE images (a,d) of monazite from the Chepelare samples. Monazite occurs in sillimanite (a) finely intergrown with biotite (b), in biotite surrounding large garnet (c), or included in large garnet (d). Abbreviations from Kretz (1983).

#### 4.2. Chemical composition of monazite

Monazites in the Chepelare and Sidironero samples display specific chemical and isotopic compositions in relation to their textural position. On the basis of measured ages (see



next section), two main generations of monazite can be distinguished, M1 and M2, yielding mid-Mesozoic and Cenozoic ages, respectively. In terms of chemistry, monazites included in garnet and kyanite have homogeneous Y content. They yield only mid-Mesozoic ages and are here referred to as **M1i** grains (Fig.7). In contrast, most matrix monazites are Y-zoned, with a large Y-poor core and a thin, commonly irregular Y-rich rim. As shown below, this zonation is well correlated with ages (Fig.8 and Fig.9). The Y-poor cores yield the same mid-Mesozoic ages as **M1i** grains; they are referred to as **M1m** monazites. The Y-rich rims yield Cenozoic ages and are referred to as **M2r** overgrowths. As mentioned above, muscovite flakes from the Sidironero samples also include small monazites with specific textural features. Their chemical composition is similar to that of **M2r** overgrowths and they also display Cenozoic ages. Hence they represent newly formed grains, here referred to as **M2n** monazites. Finally, one monazite from the Sidironero sample P03-9 shows a distinct internal core depleted in Th and enriched in LREE, in addition to M1 and M2 domains. This internal core which displays older ages with respect to mid-Mesozoic M1 domains is referred to as **M0** (Fig.8c; Table S2). The figure 11 summarizes the differences in major and trace element average content normalized to the **M1m** domain composition, observed in the successive monazite generations described above.

- *Monazite inclusions (**M1i**)*

Most of the M1i monazites show patchy zoning (Fig.7) mainly characterized by intra-grain variations of the LREE-, Th- and Ca-contents following the brabantite substitution ( $2\text{REE}^{3+}=\text{Th}^{4+}+\text{Ca}^{2+}$ ) (Fig.10 and Fig. 11).  $\text{ThO}_2$  and  $\text{UO}_2$  contents are between 3.5 and 7.8 wt.% and 0.2 to 0.9 wt.% respectively. The Y content of the monazite included in kyanite (0.4 wt.%) is lower than in the monazite included in garnet (0.8 – 1.7 wt.% ) (Tab 2). This Y increase in garnet is associated with MREE increase and HREE decrease (Fig.10ac).

- *Y-poor core of matrix monazite (**M1m**)*

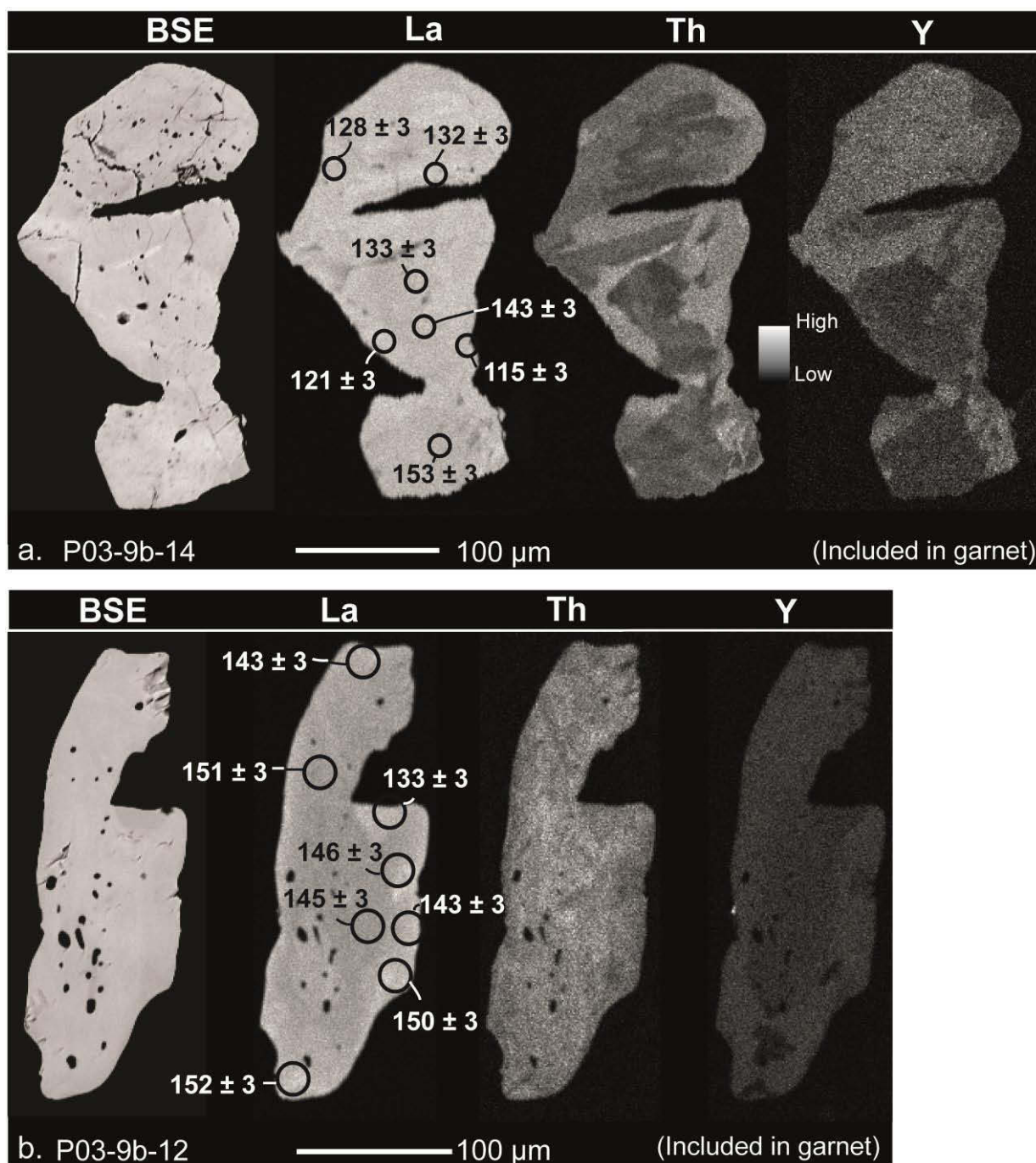
In all the samples, most of the matrix monazites show a striking concentric intra-grain Y and HREE-zoning (Fig.8 and Fig.9, Tab.2). The core composition is similar to that of the monazite **M1i** in garnet, except lower Y (0.2 – 0.3 wt.% ) and HREE contents (Fig.10a,c and Fig. 11, Tab. 2). The variations of the other components follow the brabantite substitution (Fig 10b,d).

- *Y-rich rim of matrix monazites (**M2r**) and newly formed grains (**M2n**)*

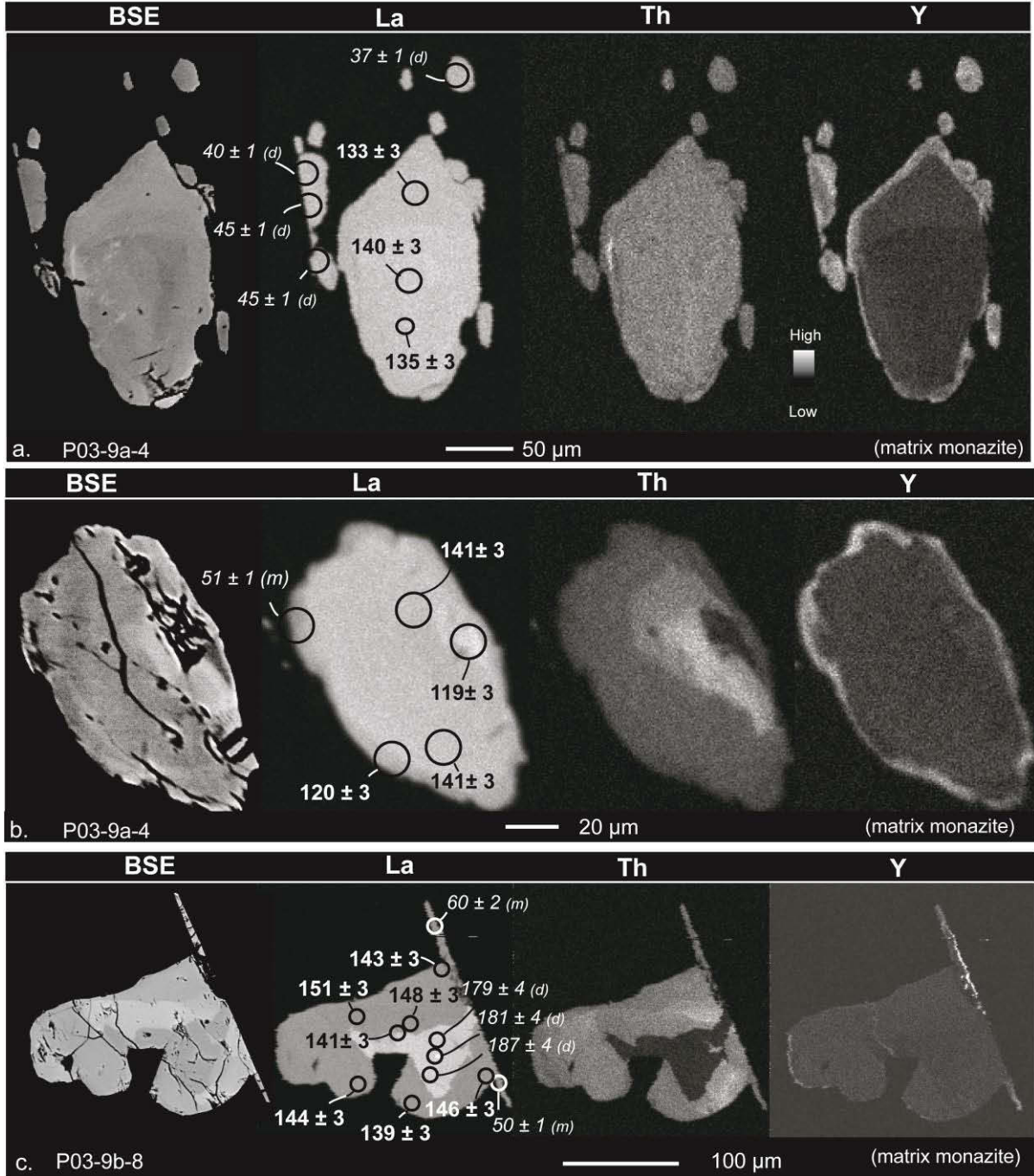
The M2r rims (5-50  $\mu\text{m}$ ) and the M2n newly formed grains are enriched in Y (0.7 -1.3 wt.%) and HREE (Fig.8, Fig.9, Fig.10, Fig.11 and Tab.2). This variation is balanced by a decrease in Th and LREE. Among the Chepelare sillimanite-bearing samples, the monazites in sample M34(2) have the largest Y-rich rims (up to 50  $\mu\text{m}$ ) compared to the other samples (less than 15  $\mu\text{m}$ ) (Fig.9c).

- *Internal core (**M0**)*

One matrix monazite of sample P03-9 (Fig.8c, Tab.2) includes an internal core characterized by a distinct chemical composition (and ages, see below): the Th-,Ca-,U- and MREE-contents are very low ( $\text{ThO}_2 \sim 1 \text{ Wt.}\%$ ;  $\text{Nd}_2\text{O}_3 \sim 7\text{Wt.}\%$ ), while the LREE content is high ( $\text{La}_2\text{O}_3 \sim 19 \text{ Wt.}\%$ ;  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \sim 38 \text{ Wt.}\%$ ) relative to the other matrix grains (Fig.10ab and Fig. 11a). The Y-content is similar to the **M1m** cores.

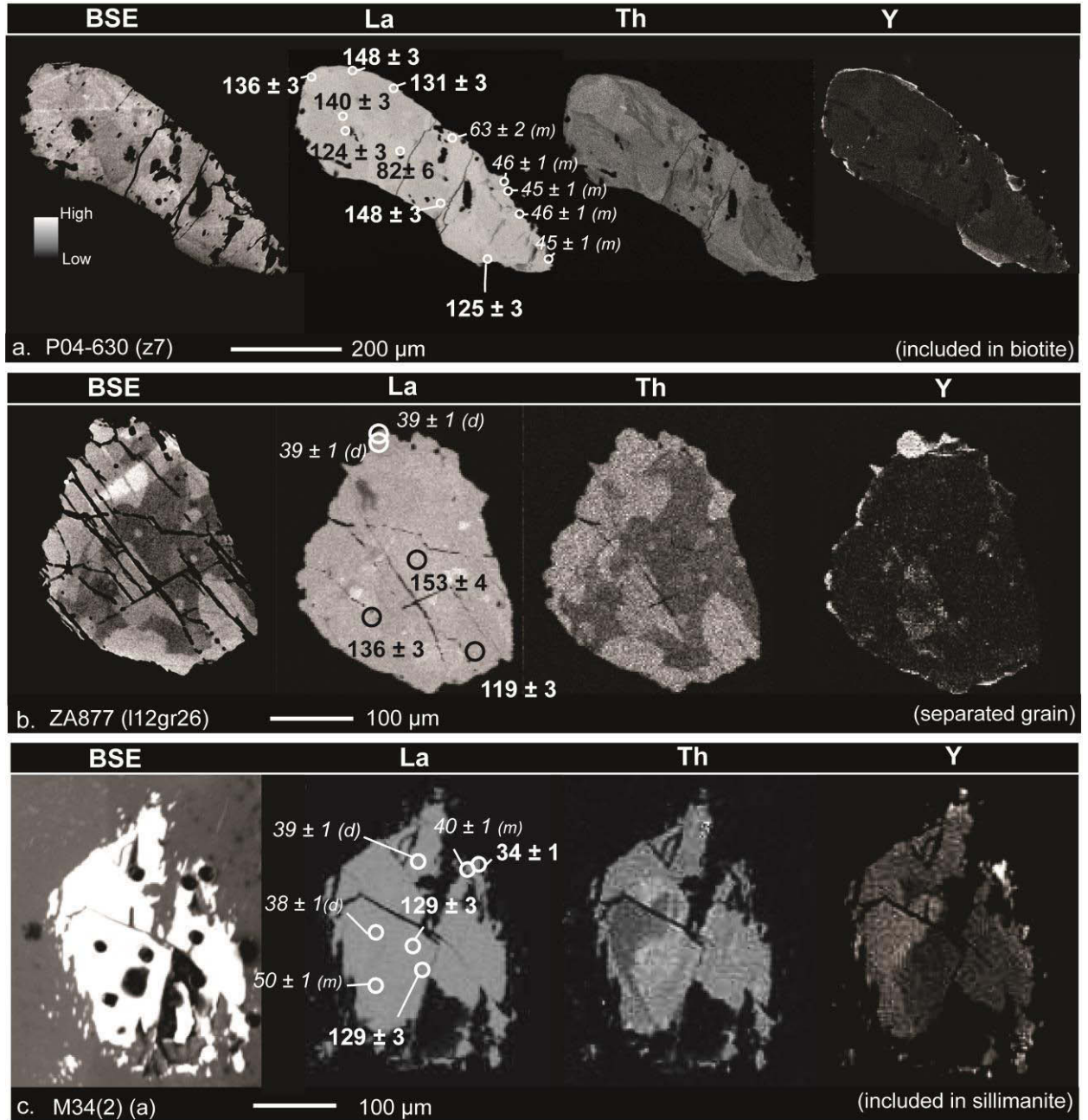


**Figure 7:** BSE images and La, Th, and Y X-ray maps of Mli monazites included in garnet from Sidironero (P03-9 sample). Circles show the location of the LA-ICPMS pits (11 μm) and their corresponding  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages ( $2\sigma$  level).

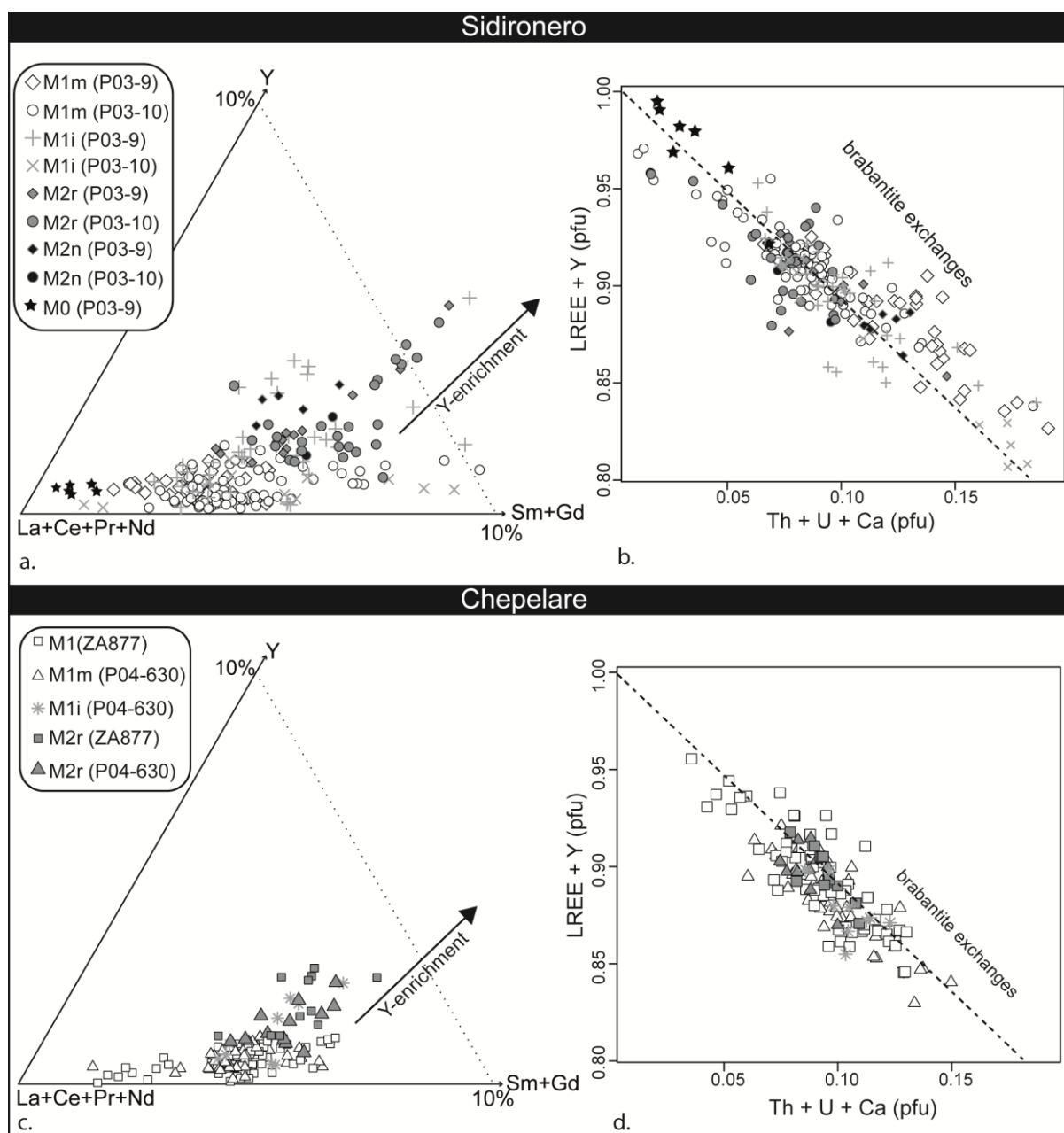


**Figure 8:** BSE images and La, Th and Y X-ray maps of matrix monazites from Sidironero (P03-9 sample): M1m monazite grain with Y-rich rim displaying Cenozoic ages (M2r) surrounded by small newly formed M2n monazite grains (a); M1m monazite grain with Y-rich Cenozoic rim (M2r) (b); M1m monazite grain with Th-poor and La-rich M0 core and Y-rich Cenozoic rim crystallizing along the muscovite cleavages (c). Circles show the location of the LA-ICPMS pits (11  $\mu\text{m}$ ) and their corresponding  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages (2 $\sigma$  level). “(d)” : discordant U-Pb ages and “(m)” : mixing ages between the Mesozoic and Cenozoic domains. (d) and (m) ages are not meaningful and can not be used for geological interpretations.

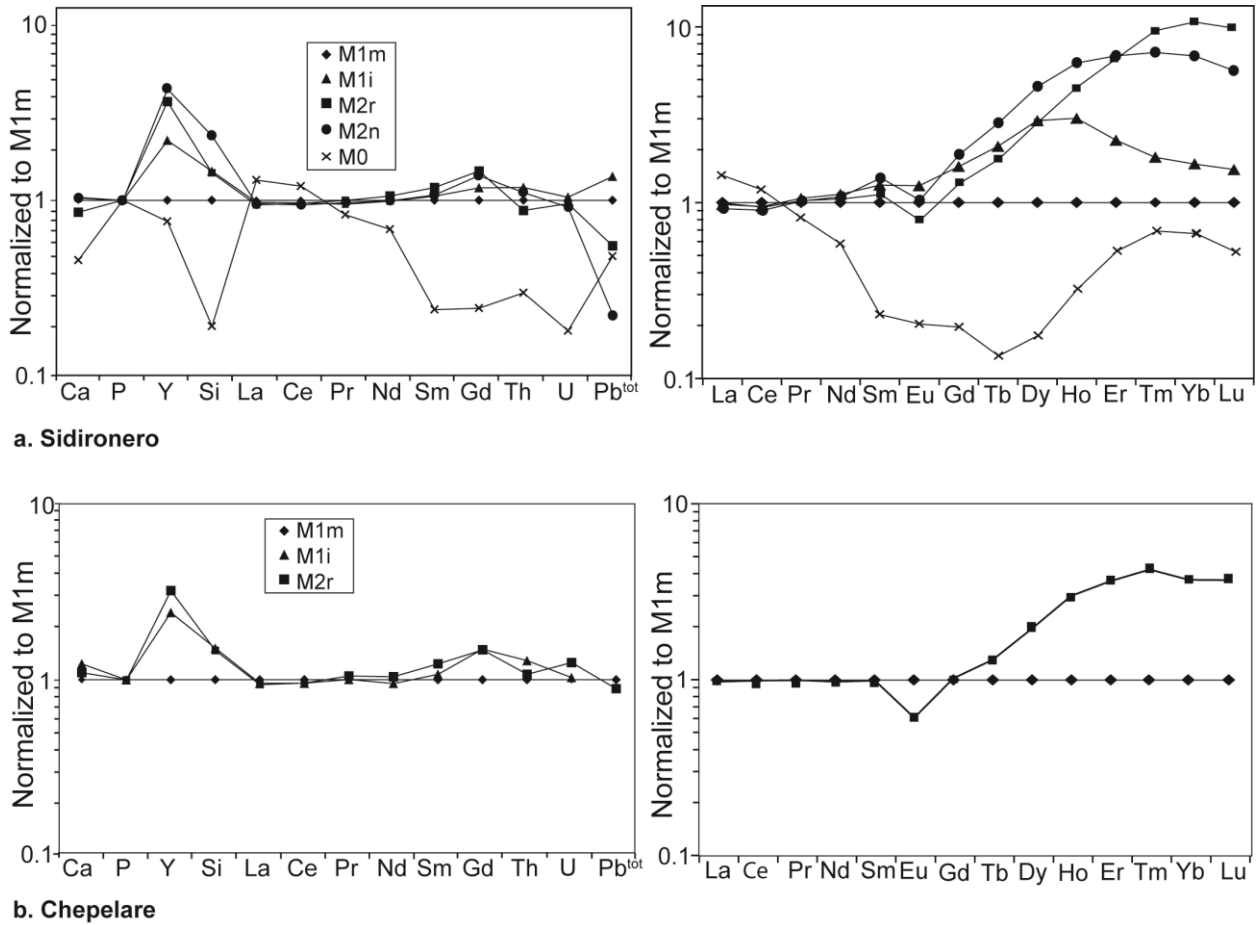




**Figure 9:** BSE images and La, Th and Y X-ray maps of matrix monazites from Chepelare: M1m monazite grains showing a thin discontinuous Y-rich Cenozoic rim (M2r) hosted by biotite in sample P04-630 (a) and separated grain from sample ZA877 (b); M1m monazite grain hosted by sillimanite showing a large Y-rich Cenozoic rim in sample M34(2) (c). Circles show the location of the LA-ICPMS pits (11 µm) and their corresponding  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages (2σ level). “(d)” : discordant U-Pb ages and “(m)” : mixing ages between the Mesozoic and Cenozoic domains. (d) and (m) ages are not meaningful and can not be used for geological interpretations.



**Figure 10:** Chemical composition of monazites from the Sidironero (a,b) and Chepelare (c,d) samples. a and c : Ternary diagrams Y - MREE (Sm,Gd) - LREE (La,Ce,Pr,Nd) (apfu for 4O); b and d : LREE+Y versus Th + Ca + U diagram (apfu for 4O) showing the brabantite substitution. M1i: monazite included in garnet or kyanite of Mesozoic age; M1m: Y-poor domains in matrix monazites of Mesozoic age; M2r: Y-rich rim of matrix monazite of Cenozoic age; M2n: Y-rich newly formed grains of Cenozoic age.



**Figure 11:** Average of major (E.M.P. analyses) and trace element content (LA-ICPMS) normalized to M1m in the distinct monazite generations from Sidironero (a) and Chepelare (b). Same annotations as in Figure 10.

### 4.3. LA-ICP-MS dating

U-Th-Pb dating was carried on monazites in thin sections (Fig.7, Fig.8, Fig.9 and Fig. 12 and 13) except for sample ZA877. All monazite data are quoted at the  $2\sigma$  level and are reported in Table S2 (supplementary material). See supplementary material S1 for the analytical methods.

Only concordant  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  data have been considered and plotted in Figure 12 and 13. Some of the M2 U-Th-Pb concordant monazites display discordant  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  vs  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  ages (Fig. 12b and 13b) and will be discussed in details below. Figures 12a and 13a display histograms of the  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages in Sidironero and in

Chepelare, respectively. In both histograms, except the few significantly older ages obtained on a relictic M0 domain, the  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages are scattered between 30 and 170 Ma, with two broad peaks at ca. 115-165 Ma and 35-60 Ma. This bimodal distribution suggests the existence of two main generations of monazite, referred to as M1 and M2 respectively. Intermediate ages, between ca. 60 and 115 Ma, probably reflect mixing between M1 and M2 domains. In agreement with this view, most intermediate ages are yielded by narrow rim analyses in matrix grains, an obvious situation for a ‘spot’ analysis to mix distinct adjacent domains. Because a narrow Y-rich rim is the common case for matrix monazites, the older part of the younger peak of ages ( $> 40$  Ma) is also likely to include a large number of mixed ages. This issue is further discussed below, showing that only the youngest ages, around 36 Ma may be meaningful.

In both Sidironero and Chepelare samples, **M1i** and **M1m** monazites show a similar scattering of ages. Hence **M1i** and **M1m** ages are discussed together below.

#### 4.3.1. The Sidironero samples

- *M0 and M1 monazites*

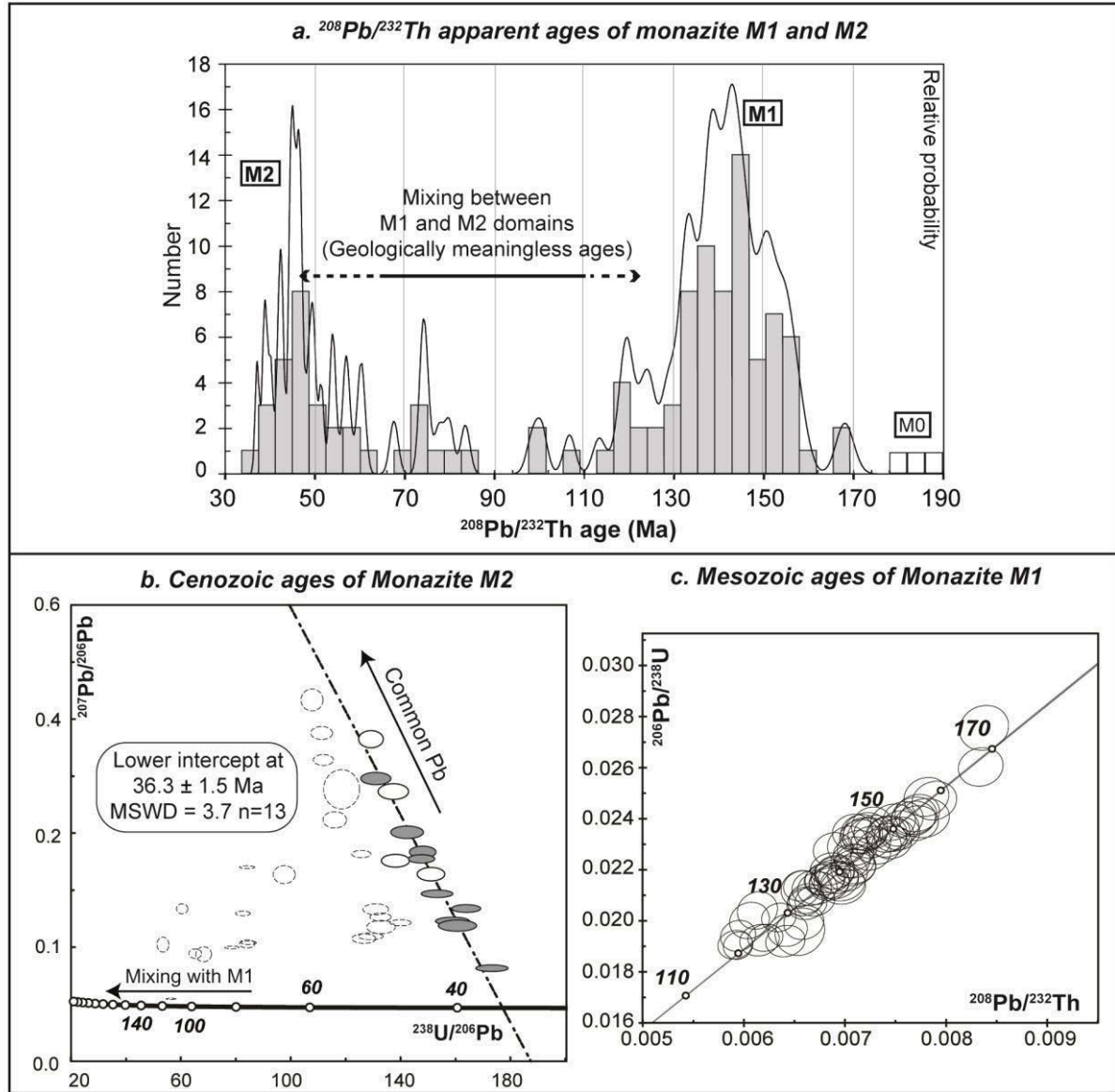
71 concordant  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  analyses in 19 **M1m** and **M1i** monazite grains have been obtained and plotted in both the histogram and in the  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  diagram (Fig.12a,c). Age scattering corresponds to variations from one grain to another as well as heterogeneities within single grains (Fig.7 and Fig. 8). The  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages range from  $119 \pm 3$  Ma to  $168 \pm 4$  Ma (Table S2). Within this range, some of the youngest ages may reflect mixing between **M1** and **M2** monazites. Ignoring the youngest ages, the scattering of the data for these M1 domains still remains. Consequently, the weighted mean age of  $140 \pm 3$  Ma (MSWD = 43) will not be meaningful. For that reason we will assume that a better estimate of the mean age uncertainty is provided by the standard deviation at  $142 \pm 11$  Ma. In

addition, the **M0** domain found in one matrix grain of sample P03-9, yield discordant  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ages at around  $183 \pm 10$  (Fig. 8c and Table S2). For that reason, these data were not reported in the figure 12c.

- *M2 monazites*

All the M2 monazites yield discordant U-Pb ages (Fig.12b). The discordance of the **M2r** ages (white ellipses in Fig. 12b) can be explained by the narrowness of the rims (circa 10-15 $\mu\text{m}$ ) relative to the spot size (11 $\mu\text{m}$ ), which induces a variable amount of mixing with (1) the adjacent Th-poor minerals responsible for a possible common Pb incorporation (ellipses above the concordia in Fig.12b), and (2) with the **M1** monazite domains (ellipses left to the linear trend in Fig.12b). This mixing increases the M2r ages, which range from  $45 \pm 1$  to  $118 \pm 3$  Ma ( $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages, Fig. 12a). In contrast, the newly formed **M2n** monazites (grey ellipses in Fig.12b) define a linear trend in a Tera-Wasserburg diagram which intersects the concordia at circa 36 Ma whereas the upper intercept is consistent with the common Pb isotopic composition calculated at around 40 Ma (Stacey and Kramers, 1975). In this case, apparent  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  age variations are attributed only to the effect of common Pb incorporation. Likewise, the **M2r** overgrowths (white ellipses in Fig.12b) which plot along the same trend can be considered as affected by common Pb incorporation alone. Plotted together, they define a discordia line which provides a lower intercept age at  $36.3 \pm 1.5$  Ma (MSWD = 3.7, n = 13, Fig.12b).

## SIDIRONERO



**Figure 12:** Monazite age results for the Sidironero samples. (a) Probability histogram of concordant  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ages for M1 and M2 monazites. (b) Tera-Wasserburg diagram for M2 monazites. Grey ellipses correspond to small newly-formed grains (M2n) not affected by mixing with M1 domains. White ellipses correspond to Y-rich rims of zoned grains (M2r) presumably only affected by common Pb contamination. Dashed ellipses correspond to M2r analyses affected by Pb contamination and mixing with M1 domains (not used for calculation). The  $36.3 \pm 1.5$  Ma age is calculated using only the solid ellipses. (c)  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  vs  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  diagram for the M1 monazites (M1i, inclusions in garnet and kyanite porphyroblasts, and M1m, Y-poor domains in matrix grains).

#### 4.2.2. The Chepelare samples

- *M1 monazite*

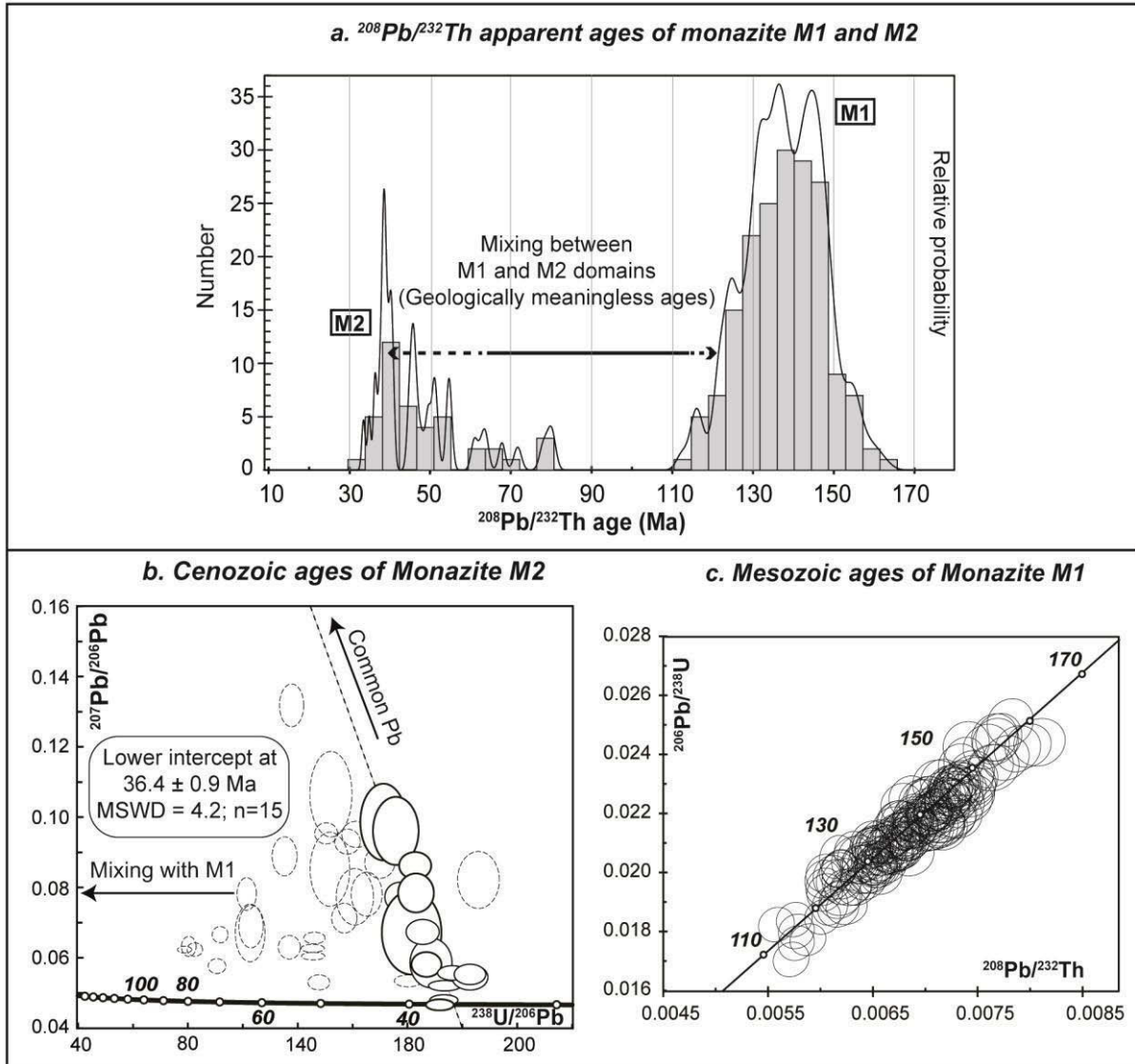
180 concordant  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  analyses in 20 **M1m** and **M1i** monazite grains were obtained and plotted both in the histogram and in the  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  diagram (Fig.13a,c). As for Sidironero samples, heterogeneous  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages ranging from  $112 \pm 3$  to  $162 \pm 4$  Ma correspond to variations from one grain to another as well as heterogeneities within a single grain (Fig.9), some of the youngest ages reflecting mixing between M1 and M2 monazites. Considering a similar scattering, we will consider only the mean  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  age with its standard deviation at  $138 \pm 10$  Ma.

- *M2 monazite*

The **M2r** monazites display the same discordance and age scattering ( $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages range from  $34 \pm 1$  Ma to  $83 \pm 2$  Ma) as the Sidironero samples, and for similar reasons (Fig.13a and white ellipses in Fig.13b). Because newly formed grains are scarce and very small in the Chepelare samples, it was impossible to obtain reliable ages in the M2n monazite grains. Nevertheless, by comparison with the Sidironero **M2** monazites, the M2r analyses aligned in the right part of the Tera-Wasserburg diagram (Fig.13b) are considered to be only affected by common Pb incorporation, except two analyses which are concordant at about 37 Ma (Table S2). This linear trend crosscuts the Concordia at  $36.4 \pm 0.9$  Ma (MSWD = 4.2, n=15; Fig.13b) whereas the upper intercept is in agreement with the common Pb isotopic composition calculated at around 40 Ma (Stacey and Kramers, 1975).



## CHEPELARE



**Figure 13:** Monazite age results for the Chepelare samples. (a) Probability histogram of concordant  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ages for M1 and M2 monazites. (b) Tera-Wasserburg diagram for M2 monazites. Dashed ellipses correspond to M2r analyses affected by common Pb contamination and mixing with M1 domains (not used for calculation). One data point lying to the right of the linear trend has also been excluded. The  $36.4 \pm 0.9$  Ma age is calculated using only the solid ellipses. (c)  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  vs  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  diagram for M1 monazites (M1i, inclusions in garnet and M1m, Y-poor domains in matrix grains).

## 5. Discussion

### 5.1. Two generations of metamorphic monazites.



The geochronological results have shown that the different types of monazite found in the studied Grt-Ky metapelites (**M1i**, **M1m**, **M2r** and **M2n**) relate to two main episodes of monazite growth, namely M1, of mid-Mesozoic age, and M2, of mid-Cenozoic age. M1 and M2 are likely to coincide with two main metamorphic events in agreement with the available U-Th-Pb data for the RMC (see section on ‘\_Geological Setting’ and Figure 1b). With a time gap of at least 60 Ma and more probably ~100 Ma (from ca. 140 to 40 Ma) between the two episodes, it is also likely that they relate to distinct metamorphic/orogenic cycles. According to Mposkos et al. (2010), some Grt-Ky metapelites from the NSZ provide evidence for such a polycyclic evolution. In our samples, there is textural and chemical evidence for successive mineralogical assemblages (Tab.1). However these evidences seem not enough to demonstrate a polycyclic evolution with especially a second prograde path that would follow a first metamorphic cycle. Hence, this paper relies on the textural, chemical and isotopic evidence provided by the monazites to document the two distinct metamorphic cycles. As a fact, the demonstration of a polycyclic evolution of some Grt-Ky metapelites by Mposkos et al. (2010) also relies largely on geochronological arguments given by Liati (2005) and Bosse et al. (2009).

The main aim of this study is to discuss the processes responsible for the growth of a new generation of monazites (M2) and related chemical and isotopic records starting from a first generation of monazites (M1). For this, it is important firstly to clarify the origin of the M1 monazites. Basically, they could be either detrital, inherited from the sedimentary protolith of the metapelites, or metamorphic, in which case their growth would be coeval with that of the core and/or inner rim of the large garnets (stages I and II, Table 1). A detrital origin can be ruled out for the two following reasons. Firstly, in the samples from the Sidironero area, the **M1i** inclusions are mostly observed in the inner rim of the large garnets but not in

their core, an unexpected feature if monazite growth predated metamorphism. The only monazites found in garnet cores are small grains surrounding an inclusion of allanite, suggesting that the **M1i** monazites have grown at the expense of allanite. Secondly, compared to that of **M1m** monazites, the chemical composition of **M1i** inclusions is Y-(and MREE) rich and HREE poor, pointing to crystallisation concomitant with garnet growth. Finally, the two generations of M1 and M2 monazites have ages (ca. 140 Ma and 36 Ma) that correlate well with documented high-grade metamorphic events experienced by both the NSZ and the CSZ (Figure 1). This study hence provides opportunities to improve our knowledge on the chemical and isotopic behaviour of monazite during successive high temperature geological events.

## **5.2. Syn-deformation fluid-assisted M2 monazite growth.**

### *5.2.1. Evidence for fluid-rock interaction during deformation*

The Grt-Ky metapelite samples from the Sidironero area show microstructural evidence for strong top-to-SW ductile shearing in the presence of fluids. The flanks of garnet porphyroblasts opposed to the shear sense are enriched in oxides as a result of enhanced dissolution in the direction of maximum stress. Asymmetric biotite strain shadows around the porphyroblasts also document fluid-garnet interaction during deformation. **M2n** monazites crystallized along the cleavages of large muscovite flakes are associated with similarly oriented rutile and biotite grains formed at the expense of muscovite. The muscovite flakes show a change in chemical composition towards their contact with this new assemblage (Si/Al from 1.25 to 1.11 and Ti from 0.07 to 0.17 pfu from core to rim). This suggests re-equilibration and/or recrystallization of the muscovite during the interaction with a fluid carrying elements such as Ti, Si/Al and Fe/Mg. Strings of small M2n grains aligned parallel to the matrix foliation confirm that monazite growth occurred during the main deformation.

Other evidence of fluid-rock interaction during deformation is provided by the crystallization of foliation-parallel muscovite at the expense of kyanite, according to the reaction:  $3\text{Ky}^+ + 3\text{Qtz} + 2\text{K}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Ms} + 2\text{H}^+$ .

Evidence for fluid-rock interaction is also found in the samples from the Chepelare area. Garnets have resorbed rims underlined by secondary biotite aggregates. These aggregates are associated with the overgrowth of **M2r** monazite around **M1m** grains. In addition, some samples (M34(2), HP23) contain sillimanite crystallizing at the expense of older biotite grains in the presence of fluids according to the reaction:  $2\text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 (\text{Bt}) + 14\text{H}^+ = \text{Al}_2\text{SiO}_5 (\text{Sill}) + 5\text{SiO}_2 + 2\text{K}^+ + 6 (\text{Mg,Fe})_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  (Vernon, 1979). The monazites with the thickest M2 rims (up to 50  $\mu\text{m}$ ) are located in the sillimanite-rich sample M34(2), which supports major fluid interaction during **M2r** monazite crystallisation. In the Chepelare area, the potential role of deformation in assisting fluid-rock interactions is more difficult to establish than it is around Sidironero. As described before, P04-630, the only sample for which the conditions of exposure give access to structural observations, comes from a structural lens with moderate internal deformation. The matrix of this sample is coarse-grained, lacks sillimanite and contains monazite grains with very thin Y-rich M2 rim (Figure 9a). Conversely, it may be suspected that samples containing sillimanite and thicker Y-rich M2 rims emanate from rock levels which experienced more intense deformation during Cenozoic shearing along the CSZ.

#### 5.2.2. Monazite dissolution-precipitation creep

The most likely precursor phase for the Cenozoic monazites is the M1 monazite. In this context, the fluid appears as an efficient catalyst and carrier, allowing partial dissolution of the M1 monazite and, in some cases, transport of the chemical components. It also then

allows the crystallisation of a new generation of monazites of distinct composition through dissolution-precipitation processes (Putnis et al., 2002; Harlov et Hetherington, 2010). In the Sidironero samples, the M2n monazites which occur as small grains elongated and aligned along the foliation are entirely “newly-formed”. The crystallization of biotite at the expense of muscovite as well as the crystallisation of the M2 monazite domains are usually channelled by muscovite cleavages in the direction of the top-to-SW shearing. These particular features indicate dynamic crystallization and particularly dissolution-precipitation creep – DPC – as described by Warwzenitz et al. (2012). DPC usually occurs in tectonically active regions, where fluid-assisted dissolution-precipitation can easily combine with deformation. This is particularly the case for shear zones, which represent major fluid pathways in the crust. In the Chepelare samples the M2r monazites do not present clear preferred orientations, but the presence of rare newly-formed M2 monazite suggests that Cenozoic minerals potentially crystallised following the same DPC processes.

### **5.3. Element mobility during Cenozoic fluid-rock interaction and Y and HREE source.**

Ca, Si, P, and U contents do not vary between the M2 and the M1 domains. Consequently during the dissolution of the M1 monazites, these elements probably have similar chemical behaviour and were incorporated into the M2 monazites in the same proportions. In contrast, LREE and Th are depleted in the M2 monazites while Y, MREE and HREE are strongly enriched. These chemical changes cannot be explained by closed system dissolution-precipitation processes alone: an external Y and HREE contribution is necessary. Mobility of Pb is also expected: the record of the Cenozoic age implies that during the partial dissolution of the M1 monazite all radiogenic Pb was released and did not participate in the

formation of the second generation M2 monazites (Seydoux-Guillaume et al., 2002). The presence of newly-formed M2 grains surrounding the M1 monazite suggests that element mobility was effective at least on a mm scale thanks to fluid flow and the simultaneous deformation.

Garnet, apatite and xenotime are usually the best Y and HREE sources in metamorphic rocks (Bea et al., 1996). In our samples, apatite does not display dissolution textures and is rarely associated with monazite and xenotime is extremely rare, or absent. By contrast, garnet is abundant in all the samples and the fluid-assisted resorption of garnet, described above (III Table 1), is an efficient mechanism to release Y and HREE (Spear and Pyle, 2002; Gibson et al., 2004). Thus, garnet appears to be the best candidate to provide Y and HREE to the M2 monazites in our samples.

Another source for Y may be the invading fluid. Both areas around Sidironero and Chepelare involve Cenozoic pegmatoid leucosomes and pegmatitic pods and veins (Liatì 2005, for Sidironero; Arkadakskiy et al., 2000 and Bosse et al., 2009, for Chepelare). During the crystallization of the nearby anatectic melts deuteritic fluids could be released and interact with the Grt-Ky metapelites. This deuteritic fluid is supposed to be enriched in incompatible trace elements. Accessory minerals in pegmatites from Chepelare studied by Bosse et al. (2009) support this hypothesis: xenotime is found in the dated pegmatites and the monazites are strongly Y enriched (up to 4%). This suggests that the fluid released by these pegmatites was enriched in Y, or at least acted as a carrier, and is consequently a possible source for the Y-rich M2 monazites.

#### **5.4. Implications for the behaviour of the monazite chronometer.**

##### *5.4.1. Dissolution precipitation rather than volume diffusion.*

For several decades it has been assumed that monazite had a closure temperature of circa 650°C and could subsequently be reset by volume diffusion during high-temperature metamorphic events (Copeland et al., 1988). Many recent studies have demonstrated that Pb diffusion in a monazite crystal structure is very slow (Cherniak et al., 2004; Gardès et al., 2006; McFarlane and Harrison, 2006) and does not affect the U-Th-Pb chronometer under lithospheric conditions, making the closure temperature concept inaccurate in the monazite. In the samples we studied, although the temperature was relatively high during the Cenozoic event (~650-750 °C, in the field of water-assisted partial melting, e.g., Cherneva, 2010), the Mesozoic ages recorded by the M1 monazites were not altered or erased. The Cenozoic age record is due to dissolution-precipitation processes enhanced by fluids and deformation and crystallization of newly-formed M2 monazites of distinct chemical composition, rather than Pb loss by diffusion. These results once again demonstrate that monazite is resistant to thermally-driven diffusion processes and that dissolution-precipitation in the presence of fluids is the best way to disturb the monazite chronometer (Teufel and Heinrich 1997; Seydoux-Guillaume et al. 2002; Harlov and Hetherington 2010; Hetherington et al. 2010; Harlov et al. 2011; Williams et al. 2011; Budzyn et al. 2011; Poitrasson et al. 1996, 2000; Mathieu et al. 2001; Bosse et al. 2009; Didier et al. 2013).

#### *5.4.2. Fluid composition and temperature influence on monazite dissolution-precipitation.*

As indicated previously (5.3), one of the potential source for the Y incorporated in the M2 monazite is the deuteritic fluid released by the crystallization of the nearby anatectic melts. This kind of deuteritic fluid is usually potassium-rich, as shown by the crystallization of muscovite at the expense of kyanite ( $3\text{Ky}^+ + 3\text{Qtz} + 2\text{K}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ms} + 2\text{H}^+$ ) in the

Sidironero samples. This potassic fluid was able to partially dissolve the M1 monazite without inducing strong element fractionation (except for Pb) and secondary mineral crystallization. Experimental and natural investigations have shown that the chemical composition of the invading fluid is one of the most important parameters controlling monazite dissolution-precipitation. Acidic (i.e.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{F}^-$ -bearing fluids) and alkali fluids are more likely to affect monazite (Wood et al., 1990; Haas et al., 1995; Poitrasson et al., 1996 and 2000; Harlov et al., 2010; Hetherington et al., 2010; Didier et al., 2013) than pure water. Budzyn et al. (2012) carried out experiments on monazite in the presence of alkali fluids and other mineral phases commonly observed in Grt-Ky metapelites (muscovite, Kfs, biotite, quartz, albite) at 450 and 500°C. In these experiments, while Na-bearing fluids have more effect on monazite, KOH-bearing fluids systematically induce monazite dissolution. Hetherington and Harlov (2010) also demonstrated the efficiency of KOH-bearing fluids in dissolving monazite. Removal of Pb by fluids released from adjacent crystallising melts has already been described by Braun et al. (1998) in monazite. Thus monazite alteration by a potassic, deuteritic fluid is a common feature. Didier et al. (2013) have described unaltered monazites in microgranites interacting with potassic deuteritic fluids at around 300°C. In that case, temperature could be responsible for the lack of interaction: many studies have shown that monazite solubility increases with increasing temperature (Teufel and Heinrich 1997; Oelkers and Poitrasson 2002; Poitrasson et al. 2004). Indeed, the temperature estimated in the samples studied by Didier et al. (2013) is low compared to the present study (around 650°C).

## **5.5. New geochronological data for the RMC**

### **5.5.1. Mid-Cenozoic ages**

As discussed above, the growth of M2 monazites results from an interaction with fluids that most probably originate from the crystallisation of nearby anatectic melts. These anatectic melts are associated with widespread migmatization in the Chepelare area (e.g., Cherneva and Georgieva, 2005) and with more localised partial melting within the Sidironero Unit of the Sidironero area (e.g., Zachos and Dimadis, 1983; Liati, 2005). In the Chepelare area, U-Th-Pb zircon and monazite ages on leucosomes and a synfolial pegmatite vein record melt crystallization at ca. 36-37 Ma (Arkadaskiy et al., 2000; Bosse et al., 2009). This is in excellent agreement with the age of  $36.4 \pm 0.9$  Ma here obtained for the M2 monazites from this area (Figure 13b). In the Sidironero area, U-Pb zircon dating of a leucosome from the outcrop where sample P03-9 was extracted has yielded two zircon rim analyses at ca. 39 Ma, interpreted as dating melt crystallization (Liati, 2005). This is very close to the age of  $36.3 \pm 1.5$  Ma here obtained for the M2 monazites from this area (lower intercept age; Figure 12b). As discussed in section 5.2.1, textural and petrological features indicate that the growth of M2 monazites has occurred during fluid-assisted ductile shearing. Hence, for both the NSZ and the CSZ, the age of ca. 36 Ma should be interpreted as dating a shearing event during which anatectic melts crystallized.

#### *5.5.2. Mesozoic ages*

U-Th-Pb concordant ages measured in M1 monazites range from 119 Ma to 168 Ma (mean age at  $142 \pm 11$  Ma) in the samples from Sidironero and from 112 to 162 Ma (mean age at  $138 \pm 10$  Ma) in the samples from Chepelare. Although this spread of ages probably reflects several steps of monazite crystallization, it was not possible to identify distinct age groups. No correlation is observed between the textural position of the M1 monazites (e.g., included in the core or rim of garnets, or located in the matrix) and the ages. Hence, we cannot distinguish successive stages of monazite growth during the Mesozoic metamorphic



cycle. Following the arguments of Georgieva et al. (2007, 2011), Cherneva et al. (2008), Bosse et al. (2010) and Krenn et al. (2010), we interpret the ages obtained for the M1 monazites as broadly dating upper amphibolite-granulite facies conditions. However, it remains unclear whether the whole age range (ca. 115-165 Ma) or only part of it relates to these conditions.

In addition, the M0 monazite domain keep the record of an older event at circa 180 Ma (although the ages are discordant). This age is reminiscent of EMP monazite ages obtained in other Grt-Ky metapelites from the NSZ, at ca. 185 Ma (Reischmann and Kostopoulos, 2002) and at ca. 200 Ma (Nagel et al., 2011), interpreted as dating UHP metamorphic conditions (Fig.1b). In the case of sample P03-9, petrographic evidence for linking this relictic M0 monazite domain to UHP metamorphism is missing, hence we leave it open whether the age of ca. 180 Ma relates to such conditions or not.

## **6. Conclusions**

In Grt-Ky metapelites from both the Chepelare Shear Zone and the Nesto Shear Zone in Sidironero, matrix monazites display features of fluid-assisted dissolution-recrystallisation during deformation and chemical and age zoning revealing the record of two stages of high temperature metamorphism during Alpine times. The first event involved mid-Mesozoic granulite facies dehydration melting. These conditions induce the crystallization of the Y, HREE-poor M1 monazite in the Grt-Ky metapelites at around  $140 \pm 10$  Ma in both localities. The second event involved mid-Cenozoic lower-grade fluid-assisted partial melting. This second event is well expressed in adjacent felsic rocks but had a limited impact on the Grt-Ky metapelites which better preserve the earlier granulite facies assemblages. During this time, a second generation of Y, and HREE-rich M2 monazites crystallized at the expense of the

Mesozoic ones in the matrix of the samples and simultaneously incorporated Y provided by the fluid-assisted resorption of garnet. U-Th-Pb ages measured in the M2 domains provide an age of ca.36 Ma interpreted as dating the main episode of monazite growth during the Cenozoic in both the NSZ and the CSZ. Similar ages exist for the crystallization of leucosomes and pegmatites in the migmatitic gneisses surrounding the Grt-Ky metapelites, indicating that the fluids responsible for the precipitation of the Cenozoic monazites were probably released during the crystallization of nearby anatectic melts. Together with the associated phases (rutile, fine-grained biotite), many M2 monazite grains show a preferred orientation paralleling the matrix foliation supporting the hypothesis of dissolution-precipitation creep as an efficient mean to promote renewed monazite crystallization during ductile deformation of the host rock.

## **References**

- Arkadakskiy, S., Böhm, C., Heaman, L., Cherneva, Z., Stancheva, E., 2000. New U-Pb age results from the Central Rhodope Mts., Bulgaria. ABCD-GEODE Workshop, Borovets, Bulgaria, p. 5.
- Barr, S.R., Temperley, S., Tarney, J., 1999. Lateral growth of the continental crust through deep level subduction-accretion: a re-evaluation of central Greek Rhodope. *Lithos* 46, 69-94.
- Bauer, C., Rubatto, D., Krenn, K., Proyer, A., Hoinkes, G., 2007. A zircon study from the Rhodope metamorphic complex, N-Greece: time record of a multistage evolution. *Lithos* 99, 207-228.
- Bea, F., 1996. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths: implications for the chemistry of crustal melts. *J. Petrol.* 37, 521-552.
- Berger, a, Gnos, E., Janots, E., Fernandez, a, Giese, J., 2008. Formation and composition of rhabdophane, bastnäsite and hydrated thorium minerals during alteration: Implications for geochronology and low-temperature processes. *Chem. Geol.* 254, 238-248.
- Bingen, B., Demaiffe, D., & Hertogen, J., 1996. Redistribution of rare earth elements, thorium, and uranium over accessory minerals in the course of amphibolite to granulite facies metamorphism: the role of apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60(8), 1341-1354.
- Bosse, V., Gautier, P., Tiepolo, M., Paquette, J.L., Cherneva, Z., Richard, L., 2006. Evolution des roches polymétamorphiques à reliques UHP du Rhodope (Grèce, Bulgarie): l'apport

- de la datation in situ U-Th-Pb par ICP-MS ablation laser. Réunion des Sciences de la Terre, Dijon, France, p. 46.
- Bosse, V., Boulvais, P., Gautier, P., Tiepolo, M., Ruffet, G., Devidal, J.L., Cherneva, Z., Gerdjikov, I., Paquette, J.L., 2009. Fluid-induced disturbance of the monazite Th-Pb chronometer: in situ dating and element mapping in pegmatites from the Rhodope (Greece, Bulgaria). *Chem. Geol.* 261, 286-302.
- Bosse, V., Cherneva, Z., Gautier, P., Gerdjikov, I., 2010. Two partial melting events as recorded by the U-Th-Pb chronometer in monazite: LA-ICPMS in situ dating in metapelites from the Bulgarian Central Rhodopes. 19th Congress of the Carpathian-Balkan Geological Association, Thessaloniki, Greece, *Geologica Balcanica* 39, 51-52.
- Budzyn, B., Harlov, D.E., Williams, M.L., Jercinovic, M.J., 2011. Experimental determination of stability relations between monazite, fluorapatite, allanite, and REE-epidote as a function of pressure, temperature, and fluid composition. *Am. Mineral.* 96, 1547–1567.
- Burg, J.P., Ivanov, Z., Ricou, L.E., Dimov, D., Klain, L., 1990. Implications of shear-sense criteria for the tectonic evolution of the Central Rhodope massif, southern Bulgaria. *Geology* 18, 451-454.
- Cherneva, Z., 2010. Paleocene-Eocene migmatites in the Bulgarian Rhodope revisited. 19th Congress of the Carpathian-Balkan Geological Association, Thessaloniki, Greece, *Geologica Balcanica* 39, 70-71.
- Cherneva, Z., Georgieva, M., 2005. Metamorphosed Hercynian granitoids in the Alpine structures of the Central Rhodope, Bulgaria: geotectonic position and geochemistry. *Lithos* 82, 149-168.
- Cherneva, Z., Georgieva, M., Stancheva, E., Gerdjikov, I., 2008. High-pressure garnet-bearing migmatites from the Chepelare area, Central Rhodope. *Geologica Balcanica* 37, 47-52.
- Cherniak, D.J., Watson, B.E., Grove, M., Harrison, T.M., 2004. Pb diffusion in monazite: a combined EBS/SIMS study. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 68, 829–840.
- Collings, D., Savov, I., Harvey, J., 2011. First report of microdiamond in kyanite-garnet schist and coesite in eclogite from the Central Rhodope Massif, Bulgaria. AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, V23E-2606.
- Copeland P, Parish R, Harrison TM, 1988. Identification of inherited radiogenic Pb in monazite and its implications for U-Pb systematics. *Nature* 333, 760-763.
- Didier, a., Bosse, V., Boulvais, P., Bouloton, J., Paquette, J.-L., Montel, J.-M., Devidal, J.-L., 2013. Disturbance versus preservation of U–Th–Pb ages in monazite during fluid–rock interaction: textural, chemical and isotopic in situ study in microgranites (Velay Dome, France). *Contrib. to Mineral. Petrol.* 165, 1051–1072.
- Dimov, D., Cherneva, Z., Georgiev, J., Arkadaskiy, S., 1996. Structural position of the migmatic formations and metabasites within the ductile shear zone in the Chepelarska River Valley, north of Chepelare. *Review of the Bulgarian Geological Society* 57(1), 47-52.

- Finger, F., Krenn, E., 2007. Three metamorphic monazite generations in a high-pressure rock from the Bohemian Massif and the potentially important role of apatite in stimulating polyphase monazite growth along a PT loop 95, 103–115.
- Förster, H.-J., 2001. Synchysite- ( Y ) ± synchysite- ( Ce ) solid solutions from Markersbach , Erzgebirge , Germany: REE and Th mobility during high-T alteration of highly fractionated aluminous A-type granites. *Mineral. Petrol.* 72, 259–280.
- Franz, G., Andrehs, G., Rhede, D., 1996. Crystal chemistry of monazite and xenotime from Saxothuringian-Moldanubian metapelites , NE Bavaria , Germany. *Eur. J. Mineral.* 8, 1097–1118.
- Gardès E., Jaoul O., Montel J.M., Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R. (2006) Pb diffusion in monazite: an experimental study of  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2\text{Nd}^{3+}$  interdiffusion. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 70, 2325–2336.
- Georgieva, M., Cherneva, Z., Mogessie, A., Stancheva, E., 2007. Garnet-kyanite schists from the Chepelare area, Central Rhodope Mts, Bulgaria: mineral chemistry, thermobarometry and indications for high-pressure melting. *Bulgarian Geological Society Annual Conference 'Geosciences'*, Sofia, pp. 97-98.
- Georgieva, M., Bosse, V., Cherneva, Z., Kirilova, M., 2011. Products of HP melting in Chepelare shear zone, Central Rhodope, Bulgaria: petrology, P-T estimates and U-Th-Pb dating. *Bulgarian Geological Society Annual Conference 'Geosciences'*, Sofia, pp. 55-56.
- Gerdjikov, I., Gautier, P., Cherneva, Z., Kostopoulos, D., 2003. Tectonic setting of ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Chepelare area, Central Rhodope. *Bulgarian Geological Society Annual Conference*, Sofia, pp. 44-45.
- Gibson H.D., Carr S.D., Brown R.L., Hamilton M.A., 2004. Correlations between chemical and age domains in monazite, and metamorphic reactions involving major pelitic phases: an integration of ID-TIMS and SHRIMP geochronology with Y-Th-U X-ray mapping. *Chem. Geol.* 211, 237–260.
- Haas J.R., Shock E.L., Sassan D., 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 59, 4329–4350.
- Harlov, D.E., Hetherington, C.J., 2010. Partial high-grade alteration of monazite using alkali-bearing fluids: Experiment and nature. *Am. Mineral.* 95, 1105–1108.
- Harlov, D.E., Wirth, R., Hetherington, C.J., 2011. Fluid-mediated partial alteration in monazite: the role of coupled dissolution–reprecipitation in element redistribution and mass transfer. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 162, 329–348.
- Hetherington, C.J., Harlov, D.E., Budzyń, B., 2010. Experimental metasomatism of monazite and xenotime: mineral stability, REE mobility and fluid composition. *Mineral. Petrol.* 99, 165–184.
- Hecht, L., Cuney, M., 2000. Hydrothermal alteration of monazite in the Precambrian crystalline basement of the Athabasca Basin (Saskatchewan, Canada): implications for the formation of unconformity-related uranium deposits. *Miner. Depos.* 35, 791–795.

- Hoinkes, G., Krenn, E., Rubatto, D., Krenn, K., Proyer, A., Bernhard, F., Bauer, C., 2008. Timing the Rhodope UHP-event using zircon and monazite. 33rd International Geological Congress, Oslo, Norway, abstract 1343431.
- Ivanov, Z., Moskovski, S., Dimov, D., Kolcheva, K., 1980. Lithostratigraphic division of the metamorphic rocks from the autochthonous complex of the Central Rhodopes between the upper course of Chepelarska River and the Vacha Valley. *Geologica Balcanica* 10(3), 3-30.
- Janots, E., Engi, M., Berger, a., 2006. Evolution of REE minerals from diagenetic to amphibolite facies conditions in the Central Alps, with implications to geochronology. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, A290.
- Kilias, A., Mountrakis, D., 1990. Kinematics of the crystalline sequences in the western Rhodope Massif. *Geologica Rhodopica* 2, 100-116.
- Kozhoukharov, D., Kozhoukharova, E., Marinova, R., Kazkov, N., Yanev, Y. 1991. Geological map of Bulgaria 1:100000, Chepelare Map sheet.
- Kostopoulos, D., Gerdjikov, I., Gautier, P., Reischmann, T., Cherneva, Z., 2003. First evidence of UHP metamorphism in the Central Rhodope Massif of southern Bulgaria. EGS-AGU-EUG Joint Assembly, Nice, France, *Geophysical Research Abstracts* 5, 08327.
- Krenn, E., Ustaszewski, K., Finger, F., 2008. Detrital and newly formed metamorphic monazite in amphibolite-facies metapelites from the Motajica Massif, Bosnia. *Chem. Geol.* 254, 164–174.
- Krenn, K., Bauer, C., Proyer, A., Klötzli, U., Hoinkes, G., 2010. Tectonometamorphic evolution of the Rhodope orogen. *Tectonics* 29, TC4001, doi: 10.1029/2009TC002513
- Krohe, A., Mposkos, E., 2002. Multiple generations of extensional detachments in the Rhodope Mountains (northern Greece): evidence of episodic exhumation of high-pressure rocks. In: Blundell, D.J., Neubauer, F., von Quadt, A. (Eds.), *The Timing and Location of Major Ore Deposits in an Evolving Orogen*. Geological Society Special Publication 204, London, pp. 151-178.
- Kronberg, P., Raith, M., 1977. Tectonics and metamorphism of the Rhodope Crystalline Complex in Eastern Greek Macedonia and parts of Western Thrace. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Monatshefte* 11, 697-704.
- Liati, A., 2005. Identification of repeated Alpine (ultra) high-pressure metamorphic events by U-Pb SHRIMP geochronology and REE geochemistry of zircon: the Rhodope zone of Northern Greece. *Contrib. Mineral. Petr.* 150, 608-630.
- Liati, A., Gebauer, D., Fanning, C.M., 2011. Geochronology of the Alpine UHP Rhodope Zone: a review of isotopic ages and constraints on the geodynamic evolution. In: Dobrzhinetskaya, L.F., Faryad, S.W., Wallis, S., Cuthbert, S. (Eds.), *Ultrahigh-Pressure Metamorphism*. Elsevier, pp. 295-324.
- Mathieu, R., Zetterstrom, L., Cuney, M., Gauthier-Lafaye, F., Hidaka, H., 2001. Alteration of monazite and zircon and lead migration as geochemical tracers of fluid paleocirculations around the Oklo – Okelobondo. *Chem. Geol.* 171, 147–171.

- McFarlane C.R.M., Harrison T.M., 2006. Pb-diffusion in monazite: constraints from a high-T contact aureole setting. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 250, 376–384.
- Montel J.M., (1993) A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas, *Chem. Geol.* 110, 127-146.
- Mposkos, E., Kostopoulos, D., 2001. Diamond, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope: a new ultrahigh-pressure metamorphic province established. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 192, 497-506.
- Mposkos, E., Chatzipanagis, I., Papadopoulos, P., 1998. New data on the boundary between the Pangaeon and Sidironero tectonic units in Western Rhodope. *Bull. Geol. Soc. Greece* 32 (1), 13-21.
- Mposkos, E., Krohe, A., Baziotis, I., 2010. Alpine polyphase metamorphism in metapelites from Sidironero complex (Rhodope domain, NE Greece). *Proceedings of the 19th Congress of the Carpathian-Balkan Geological Association, Thessaloniki, Greece, Special Volume of the Scientific Annals of the School of Geology of the Aristotle University of Thessaloniki* 100, 173-181.
- Nagel, T.J., Schmidt, S., Janak, M., Froitzheim, N., Jahn-Awe, S., Georgiev, N., 2011. The exposed base of a collapsing wedge: the Nestos Shear Zone (Rhodope Metamorphic Province, Greece). *Tectonics* 30, TC4009, doi: 10.1029/2010TC002815
- Oelkers E.H., Poitrasson F., 2002. An experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of a natural monazite as a function of temperature from 50 to 230 °C and pH from 1.5 to 10. *Chem. Geol.* 191, 73–87.
- Overstreet W.C., 1977. The geological occurrence of monazite. *US Geological Survey Professional Paper*, 530.
- Papanikolaou, D., Panagopoulos, A., 1981. On the structural style of Southern Rhodope, Greece. *Geologica Balcanica* 11(3), 13-22.
- Parrish R., 1990. U-Pb dating of monazite and its application to geological problems. *Can. J. Earth. Sci.* 27, 1431–1450.
- Perraki, M., Proyer, A., Mposkos, E., Kaindl, R., Hoinkes, G., 2006. Raman micro-spectroscopy on diamond, graphite and other carbon polymorphs from the ultrahigh-pressure metamorphic Kimi Complex of the Rhodope Metamorphic Province, NE Greece. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 241, 672-685.
- Poilvet, J.-C., Poujol, M., Pitra, P., Van Den Driessche, J., Paquette, J.-L., 2011. The Montalet granite, Montagne Noire, France: An Early Permian syn-extensional pluton as evidenced by new U-Th-Pb data on zircon and monazite. *Comptes Rendus Geosci.* 343, 454–461.
- Poitrasson F., Chenery S., Bland D.J., 1996. Contrasted monazite hydrothermal alteration mechanisms and their geochemical implications. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 145, 79–96.
- Poitrasson F., Chenery S., Shepherd T.J., 2000. Electron microprobe and LA-ICP-MS study of monazite hydrothermal alteration: implications for U–Th–Pb geochronology and nuclear ceramics. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 64, 3283–3297.
- Poitrasson F., Hanchar J.M., Schaltegger U., 2002. The current state and future of accessory mineral research. *Chem. Geol.* 191, 3–24.

- Putnis A., 2002. Mineralogical replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineral. Mag.* 66, 689–708.
- Pyle, J., Spear, F., 2003. Four generations of accessory-phase growth in low-pressure migmatites from SW New Hampshire. *Am. Mineral.* 88, 338–351.
- Rasmussen, B., Fletcher, I.R., 2002. Indirect dating of mafic intrusions by SHRIMP U-Pb analysis of monazite in contact metamorphosed shale: an example from the Palaeoproterozoic Capricorn Orogen, Western Australia 197, 287–299.
- Rasmussen B., Muhling J.R., 2007. Monazite begets monazite: evidence for dissolution of detrital monazite and reprecipitation of syntectonic monazite during low-grade regional metamorphism. *Contrib. Mineral. Petr.* 154, 675–689.
- Reischmann, T., Kostopoulos, D., 2002. Timing of UHPM in metasediments from the Rhodope Massif, N Greece. *Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland*, p. 634.
- Ricou, L.E., Burg, J.P., Godfriaux, I., Ivanov, Z., 1998. Rhodope and Vardar: the metamorphic and the olistostromic paired belts related to the Cretaceous subduction under Europe. *Geodin. Acta* 11, 285–309.
- Rubatto, D., Chakraborty, S., Dasgupta, S., 2012. Timescales of crustal melting in the Higher Himalayan Crystallines (Sikkim, Eastern Himalaya) inferred from trace element-constrained monazite and zircon chronology. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 165, 349–372.
- Sarov, S., 2007. Report on geological remapping at scale 1:50000 of the Central Rhodope in the area of Chepelare. *National Geofund, Ministry of environment and water*, IV-491—4
- Schmidt, S., Nagel, T., Froitzheim, N., 2010. A new occurrence of microdiamond-bearing metamorphic rocks, SW Rhodopes, Greece. *European Journal of Mineralogy* 22, 189–198, doi: 10.1127/0935-1221/2010/0022-1999
- Seydoux-Guillaume A.M., Paquette J.L., Wiedenbeck M., Montel J.M., Heinrich W. (2002) Experimental resetting of the U–Th–Pb systems in monazite. *Chem. Geol.* 191, 165–181.
- Spear F.S., Pyle J.M., 2002. Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks, reviews in mineralogy and geochemistry, phosphates: geochemical, geobiological, and materials importance. *Mineralogical Society of America* 48, 523–558.
- Stacey J.S., Kramer J.D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 26, 207–221.
- Tartèse R., Boulvais P., Poujol M., Chevalier T., Paquette J.L., Ireland T.R., Deloule E., 2012. Mylonites of the South Armorican Shear Zone: insights for crustal-scale fluid flow and water–rock interaction processes. *J Geodyn* 56–57, 86–107
- Teufel S., Heinrich W., 1997. Partial resetting of the U-Pb isotope system in monazite through hydrothermal experiments: an SEM and U–Pb isotope study. *Chem. Geol.* 137, 273–281.
- Townsend K.J., Miller C.F., D'Andrea J.L., Ayers J.C., Harrison T.M., Coath C.D., 2001. Low temperature replacement of monazite in the Ireteba granite, Southern Nevada: geochronological implications. *Chem. Geol.* 172, 95–112.
- Turpaud, P., 2006. Characterization of igneous terranes by zircon dating: implications for the UHP relict occurrences and suture identification in the Central Rhodope, Northern Greece. PhD Thesis, Univ. Johannes Gutenberg, Mainz, Germany, 107 p.

- Turpaud, P., Reischmann, T., 2010. Characterization of igneous terranes by zircon dating: implications for UHP occurrences and suture identification in the Central Rhodope, northern Greece. *Int. J. Earth Sci.* 99, 567-591.
- Vernon R.H., 1979. Formation of late sillimanite by hydrogen metasomatism (base-leaching) in some high-grade gneisses, *Lithos* 12, 143-152.
- Wawrzenitz N., Krohe A., Rhede D., Romer R.L., 2012. Dating rock deformation with monazite: the impact of dissolution precipitation creep. *Lithos* 132–135, 52–74.
- Williams M.L., Jercinovic M.J., Hetherington C.J., 2007. Microprobe monazite geochronology: understanding geologic processes by integrating composition and chronology. *Annu Rev Earth. Planet. Sci. Lett.* 35, 137–175
- Williams M., Jercinovic M., Harlov D., Budzi'n B., Hetherington C., 2011. Resetting monazite ages during fluid-related alteration. *Chem. Geol.* 283, 218–225.
- Wing, B. a., Ferry, J.M., Harrison, T.M., 2003. Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 145, 228–250.
- Wood S.A., 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350 °C at saturation water vapor pressure. *Chem. Geol.* 88, 99–125.
- Zhu X.K., O'Nions R.K., 1999. Zonation of monazite in metamorphic rocks and its implications for high temperature thermochronology: a case study from the Lewisian terrain. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 171, 209–220.
- Zachos, S., Dimadis, E., 1983. The geotectonic position of the Skaloti-Echinos granite and its relationship to the metamorphic formations of Greek Western and Central Rhodope. *Geologica Balcanica* 13(5), 17-24.



## 4.2. Datation et thermométrie sur rutile dans les métapélites à Grt-Ky.

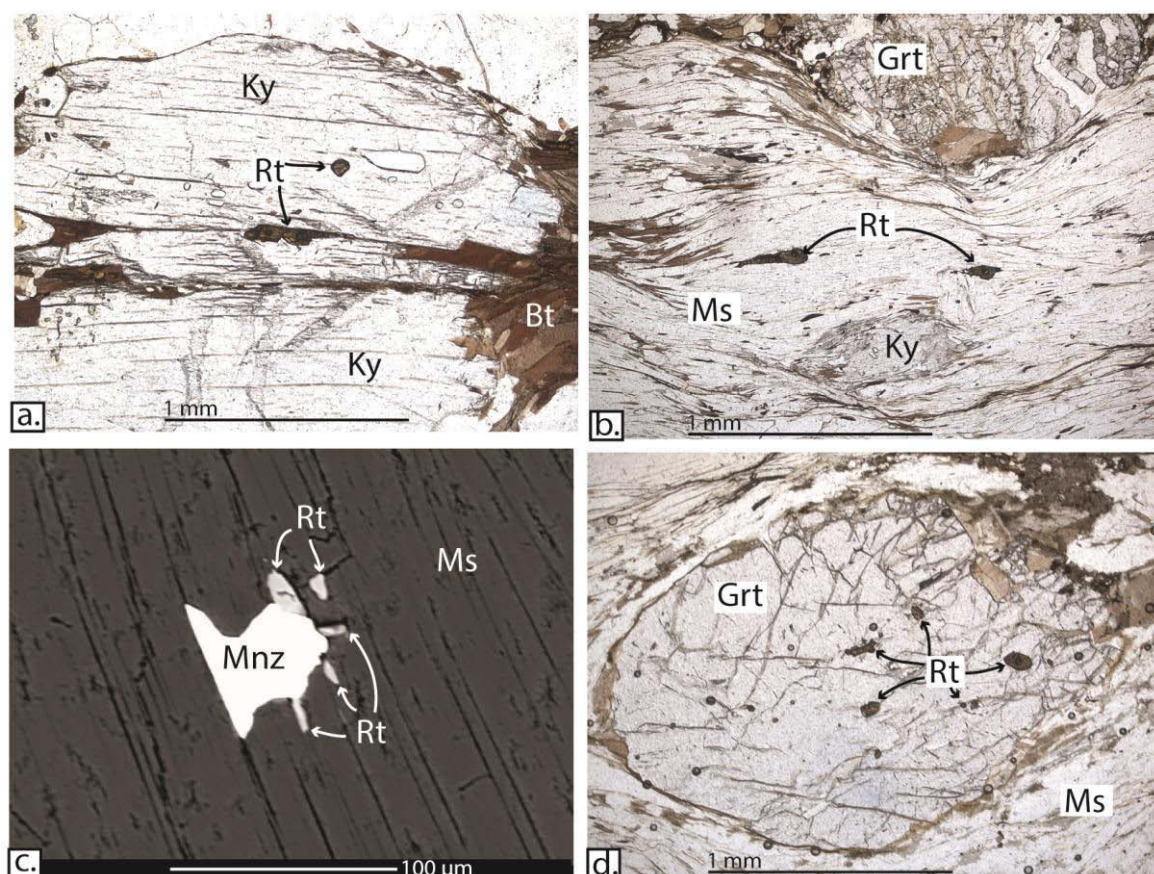
Pour mieux définir l'âge de l'évènement cénozoïque ayant affecté les métapélites de Chepelare et Sidironero, des datations ont été effectuées sur les rutiles, abondants dans ces roches et souvent associés à la cristallisation de la monazite M2 (voir paragraphe 4.1 du papier). La teneur en Zr du rutile permet également des calculs thermométriques qui peuvent nous renseigner sur la température de l'évènement cénozoïque.

### 4.2.1. Datation des rutiles

#### ➤ Description des rutiles

Les grains de rutile sont localisés soit dans la matrice, soit en inclusion dans le grenat et le disthène.

- Les grains dans la matrice présentent des tailles entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ . Ils peuvent être arrondis ou allongés dans la direction de la foliation (c'est d'ailleurs systématiquement le cas dans l'échantillon P04-630 de Chepelare, Figure 4-1a). Dans les métapélites de Sidironero, certains grains de rutile ont cristallisé dans les clivages des muscovites (Figure 4-1bc), associés aux biotites de l'assemblage (III), ou au contact de la monazite cénozoïque (Figure 4-1c), ce qui suggère qu'ils sont en équilibre avec l'assemblage cénozoïque (III).
- Les grains en inclusion dans les disthènes sont arrondis et de taille  $\mu\text{m}$ . Deux types de rutile sont présents en inclusion dans les grenats: (1) les rutiles de taille nanométrique qui ont cristallisé selon les axes cristallographiques du grenat. (2) les rutiles qui s'observent soit dans des inclusions poly-minérales (interprétées comme des inclusions de liquides silicatés) dans les grenats ou seuls dans le cœur et la bordure des grenats (Figure 4-1d). Ils sont souvent arrondis mais peuvent être également allongés dans la foliation. La teneur en U du rutile n'est pas très élevée: 5 à 50 ppm.

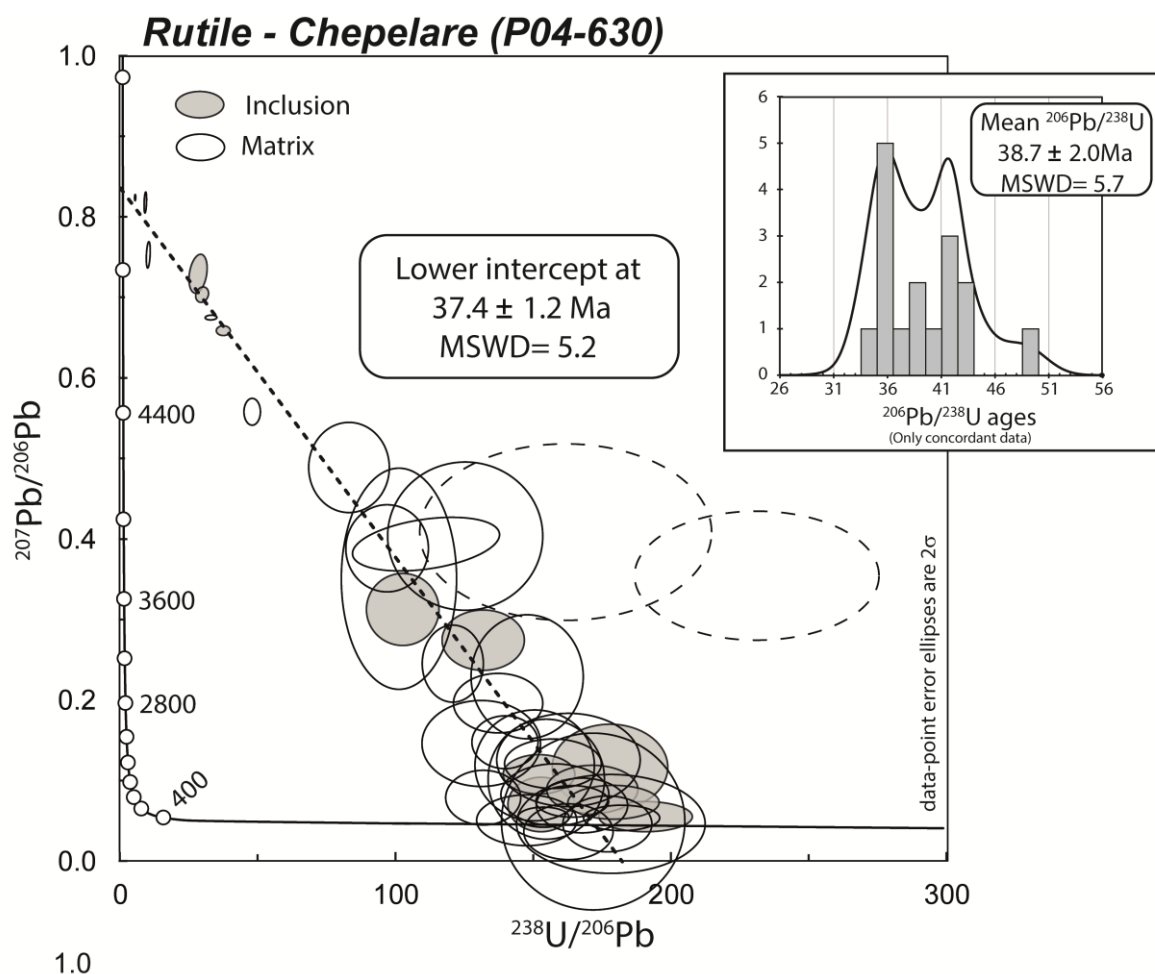


**Figure 4-1 :** Photographies de rutiles obtenues au microscope électronique en lumière polarisée. (a) : échantillon P04-630 ; (b), (c) et (d): échantillon P03-9.

### ➤ Résultats

La standardisation des rutiles a été faite avec le zircon GJ1 (Jackson et al., 2004). Les paramètres d'ablation sont: 26-44µm/~9Jcm<sup>-2</sup>/3Hz.

Malgré une contamination en Pb commun, l'ensemble des rutiles, *quelle que soit leur position texturale*, fournit un âge (intercept bas dans le diagramme Tera-Wasserburg) de  $37.4 \pm 1.2$  Ma pour Chepelare (Figure 4-2, annexe 4-C) et  $37.0 \pm 1.0$  Ma pour Sidironero (dans ce secteur, trois analyses fournissent des âges concordants plus vieux autour de 50 à 55 Ma dont il n'a pas été tenu compte dans le calcul, Figure 4-3). Ces âges sont identiques à ceux enregistrés par les monazites M2 ( $36.4 \pm 0.9$  Ma à Chepelare et  $36.7 \pm 1.0$  Ma à Sidironero).

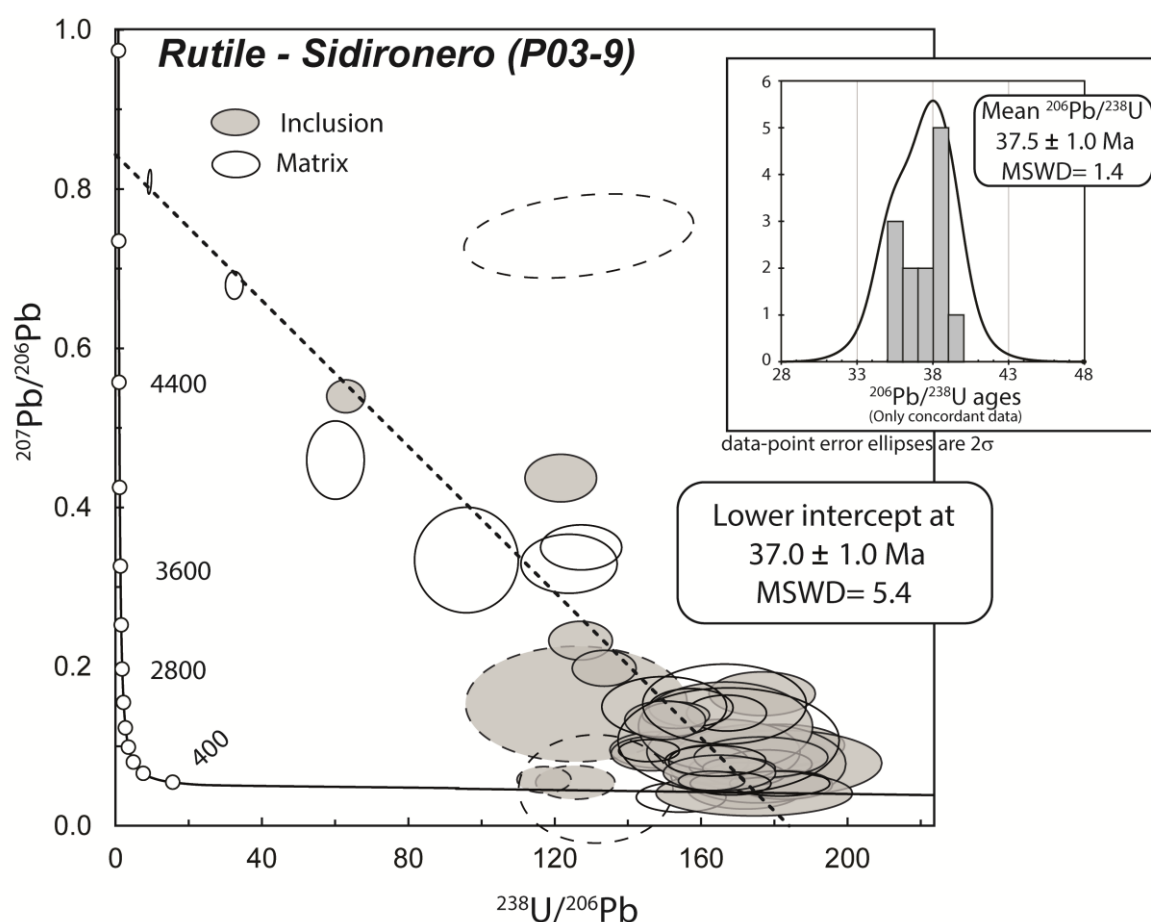


**Figure 4-2 :** Diagramme Tera-Wasserburg des âges des rutiles de l'échantillon P04-630 de Chepelare et diagramme des âges  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ . Les ellipses en tiretés n'ont pas été utilisées pour calculer l'âge.

#### ➤ Discussion

L'âge cénozoïque obtenu à Chepelare et à Sidironero sur les rutiles de la matrice est cohérent avec l'âge de cristallisation des monazites M2 riches en Y ( $\sim 36$  Ma). Ceci permet de valider la normalisation à GJ1 qui ne semble pas avoir entraîné d'effets de matrice pouvant fausser les âges. Toutefois, il est surprenant de constater que ce résultat reste vrai pour les rutiles inclus dans les grenats (bordure et cœur) et les disthènes, y compris pour des grains blindés c'est-à-dire non associés à des fractures dans le grenat hôte. Or l'étude des monazites incluses dans les grenats montrent que celles-ci n'ont pas développé de couronne riche en Y

(contrairement à celle de la matrice) et ne montrent pas d'âges cénozoïques. La discussion des relations minéralogiques et des échanges chimiques entre les phases présentes (ainsi que les âges des monazites incluses) nous a donc amené à considérer le grenat comme appartenant à la paragenèse mésozoïque (voir le paragraphe 5.1 de la discussion du papier). Les rutiles blindés dans les grenats devraient donc avoir cristallisé au Mésozoïque.



**Figure 4-3 :** Diagramme Tera-Wasserburg des âges des rutiles des échantillons P03-9 et P03-10 de Sidironero et diagramme des âges  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ . Les ellipses en tiretés n'ont pas été utilisées pour calculer l'âge.

Deux hypothèses peuvent expliquer les âges cénozoïques mesurés :

- La première repose sur l'estimation de la température de fermeture du système U/Pb dans le rutile. Celle-ci a fait l'objet de plusieurs études : Cherniak (2010) indique une

température de fermeture entre 600 et 640°C pour des grains entre 100 et 200 µm. D'après Georgieva et al. (2007) à Chepelare et les estimations thermométriques présentées en §4.5.2. à Sidironero, la température de l'épisode métamorphique cénozoïque avoisine 600-650°C. Théoriquement la température de l'épisode cénozoïque fut donc assez élevée pour permettre la diffusion du Pb et entraîner une *remise à zéro totale* des systèmes isotopiques U-Pb de l'ensemble des rutilés. Ceci implique la possibilité pour le Pb de diffuser à travers le rutilé et *à travers le grenat* à ces températures.

- La seconde hypothèse implique une réinterprétation complète des observations pétrographiques. Dans ce cas, le grenat – cœur et bordure – et le disthène auraient cristallisé durant l'épisode de fusion partielle cénozoïque en même temps que les rutilés. Ceci impliquerait que les monazites mésozoïques incluses dans le grenat et le disthène soient héritées. Cette hypothèse n'est pas satisfaisante, d'une part parce qu'elle n'est pas en accord avec les données pétrologiques et d'autre part parce que la composition des monazites incluses dans les grenats suggère que celles-ci ont cristallisé en même temps que les grenats (cf §5.1. de l'article).

#### **4.2.2. Thermométrie sur rutilé**

##### ➤ Méthode

Afin de déterminer la température de cristallisation des rutilés, nous avons utilisé le thermomètre se basant sur la dépendance à la température de l'activité du Zr dans le rutilé en présence de zircon et de quartz (Zack et al., 2004; Watson et al., 2006; Ferry et Watson, 2007). Meyer et al. (2011), et Ewing et al. (2013) ont montré que l'excellente capacité de rétention du Zr par le rutilé permettait son utilisation jusqu'à de très hautes températures (~900-1000°C). En conséquence, il devrait permettre de fournir une bonne indication sur la

température de l'épisode métamorphique du Cénozoïque. Deux modèles différents ont été utilisés, celui de Watson et al. (2006) et celui de Ferry et Watson (2007). Le premier implique que le zircon, le rutile et le quartz sont à équilibre dans la roche. Par contre, le second modèle nécessite de connaître l'activité de la Si dans la roche. Les métapélites contenant du quartz, on considère que  $a_{\text{SiO}_2} = 1$ .

**Watson et al. (2006):**

$$T(^{\circ}\text{C}) = [(4470 \pm 120 / (7.36 \pm 0.10 - \log (\text{Zr}_{\text{ppm in rutile}}))] - 273 \quad (1)$$

**Ferry et Watson (2007):**

$$T(^{\circ}\text{C}) = [(4530 \pm 111) / (7.420 \pm 0.105 - \log a_{\text{SiO}_2}) - \log (\text{Zr}_{\text{ppm in rutile}})] - 273 \quad (2)$$

Dans nos échantillons, le zircon est présent mais en faible quantité, il est donc possible que zircon et rutile ne soient pas parfaitement à l'équilibre. Dans ce cas, la température mesurée doit être considérée comme un minimum. Pour éviter toute ambiguïté, seuls les rutilles de matrice reliés à l'évènement cénozoïque par leur position texturale dans la foliation ont été analysés. Le calcul de la concentration en Zr ( $^{90}\text{Zr}$ ) dans le rutile a été réalisé au LA-ICP-MS en prenant comme standard externe le NIST610 et comme standard interne le Ti dont la teneur a été déterminée par stoechiométrie. Les paramètres d'ablation sont  $44\mu\text{m}/16\text{J.cm}^{-2}/1\text{hz}$ .

➤ Résultats

Le tableau suivant (Tableau 4-1) fournit pour chaque analyse la concentration en Zr des rutilles et la température correspondante selon les thermomètres de Watson et al. (2006) et Ferry et Watson (2007). Dans les échantillons de Sidironero P03-9 et P03-10, la teneur en Zr des rutilles varie de 165 à 310 ppm, et la température entre  $614 \pm 56^{\circ}\text{C}$  et  $636 \pm 76^{\circ}\text{C}$ . Dans l'échantillon P04-630 de Chepelare, la teneur en Zr varie de 270 ppm à 641 ppm et la température de  $634 \pm 27^{\circ}\text{C}$  à  $709 \pm 50^{\circ}\text{C}$ .

➤ Discussion

A Sidironero, les calculs de thermométrie effectuées sur les rutilles de la matrice fournissent une température s'étalant entre ~ 560 et 700°C, suggérant que l'évènement hydrothermal cénozoïque associé à la déformation et enregistré par les monazites a eu lieu dans cette gamme de températures. Ceci est en accord avec les estimations de Turpaud (2006) autour de 650 à 700°C pour l'évènement associé au cisaillement dans les mêmes échantillons que P03-9 (son échantillon F101). Schmidt et al. (2010) proposent également une température variant entre 650 et 750°C pour la rétro-morphose dans les métapélites à grenat et disthène voisins de P03-10. Cette rétro-morphose est la même que celle correspondant à notre assemblage III. A Chepelare, les températures varient entre 600 et 700°C, ce qui est en accord avec les estimations de Georgieva et al. (2006) qui proposent des températures variant entre 640 et 670°C réalisées sur des échantillons similaires à P04-630.

Sidironero - P03-9 - Cenozoic matrix rutiles										
n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Zr (2σ) ppm	206 (51)	241 (63)	205 (55)	247 (68)	221 (62)	257 (74)	222 (65)	215 (65)	273 (84)	
T (2σ) °C	Watson et al. (2006)									
	613 (56)	625 (62)	613 (59)	627 (65)	618 (63)	630 (69)	618 (66)	616 (66)	635 (76)	
T (2σ) °C	Ferry et watson (2007)									
	614 (56)	626 (67)	614 (59)	628 (72)	619 (66)	631 (77)	620 (69)	617 (69)	636 (87)	
Chepelare - P04-630 - Cenozoic matrix rutiles										
n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zr (2σ) ppm	267 (18)	288 (19)	438 (30)	453 (31)	361 (25)	421 (29)	383 (26)	641 (44)	394 (27)	308 (21)
T (2σ) °C	Watson et al. (2006)									
	633 (34)	639 (35)	674 (38)	677 (38)	658 (36)	671 (38)	663 (37)	709 (43)	665 (37)	645 (35)
T (2σ) °C	Ferry et watson (2007)									
	634 (27)	640 (28)	675 (37)	678 (38)	659 (32)	672 (36)	663 (34)	709 (50)	666 (35)	646 (30)

**Tableau 4-1 :** Teneurs en ppm de Zr dans les rutilles de P03-9 et P03-10 et les températures correspondantes (erreur entre parenthèses) calculées à partir des thermomètres de Watson et al. (2006) et Ferry et Watson (2007).  $a\text{SiO}_2$  est supposée égale à 1.

### 4.3. Caractérisation de l'épisode de fusion partielle cénozoïque.

Les gneiss composant le toit de la NSZ contiennent de nombreux leucosomes suggérant un épisode de fusion partielle syn ou post cisaillement. Dans la région de Xanthi, qui recoupe la NSZ dans sa partie Est, Bosse et al. (2009) ont daté cet évènement entre 39 et 50 Ma. A Sidironero, secteur où nous avons travaillé, Liati (2005) a daté un des leucosomes recoupant les gneiss migmatitiques de la NSZ (son échantillon RHO21) à  $\sim 39 \pm 1$  Ma, sur la base de deux analyses SHRIMP U-Pb sur zircon. Au cours de notre étude, pour confirmer cet épisode de fusion partielle cénozoïque, deux leucosomes (P04-44 et P10-8), situés respectivement dans un gneiss mésocrate et un gneiss migmatitique, ont été échantillonnés pour l'étude des zircons et des rutiles.

#### 4.3.1. P04-44 : leucosome pegmatitique dans un gneiss mésocrate.

##### ➤ Description

L'échantillon P04-44 provient d'un leucosome localisé dans un gneiss mésocrate de l'unité de Sidironero (toit de la NSZ). Ce leucosome fait partie d'une série de lentilles pegmatitiques, de taille pluri-centimétrique et entourées d'une bordure riche en biotite. Elles résultent de l'extraction locale d'un liquide suite à un épisode de fusion partielle.

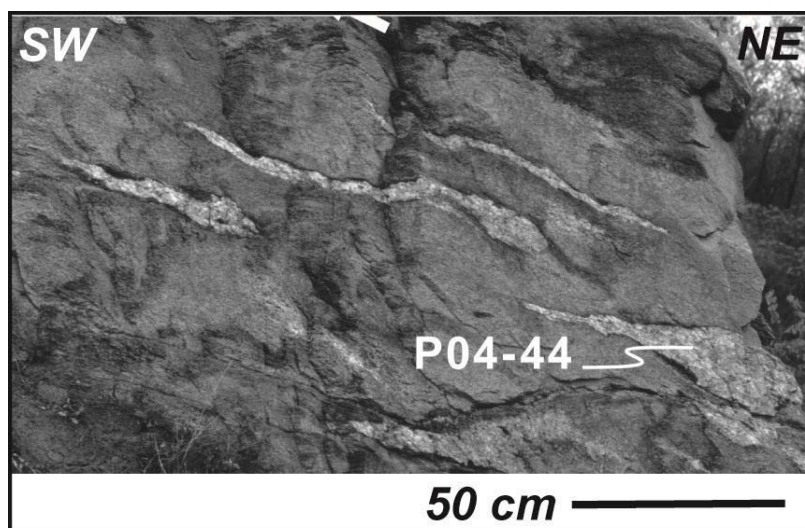
Le leucosome ne contient que très peu de zircons, par contre les rutiles sont abondants. Ils sont bruns-orangés et se présentent sous forme de baguettes allongées d'une trentaine de  $\mu\text{m}$  de largeur et de 200 à 300  $\mu\text{m}$  de longueur.

##### ➤ Datation

Les rutiles ont été datés au LA-ICP-MS en standardisant avec le zircon GJ1 (Jackson et al., 2004). Les conditions analytiques sont :  $26\mu\text{m}/\sim 9\text{Jcm}^{-2}/3\text{Hz}$ . Les rutiles ont été analysés en grains séparés.



Affectés par une contamination en Pb commun, les rutiles fournissent dans un diagramme Tera-Wasserburg un âge intercept-bas à  $39.3 \pm 1.0$  Ma. Sept analyses, ne contenant pas de Pb commun, fournissent un âge concordia de  $40.1 \pm 0.6$  Ma (Figure 4-5; Annexe 4-D).



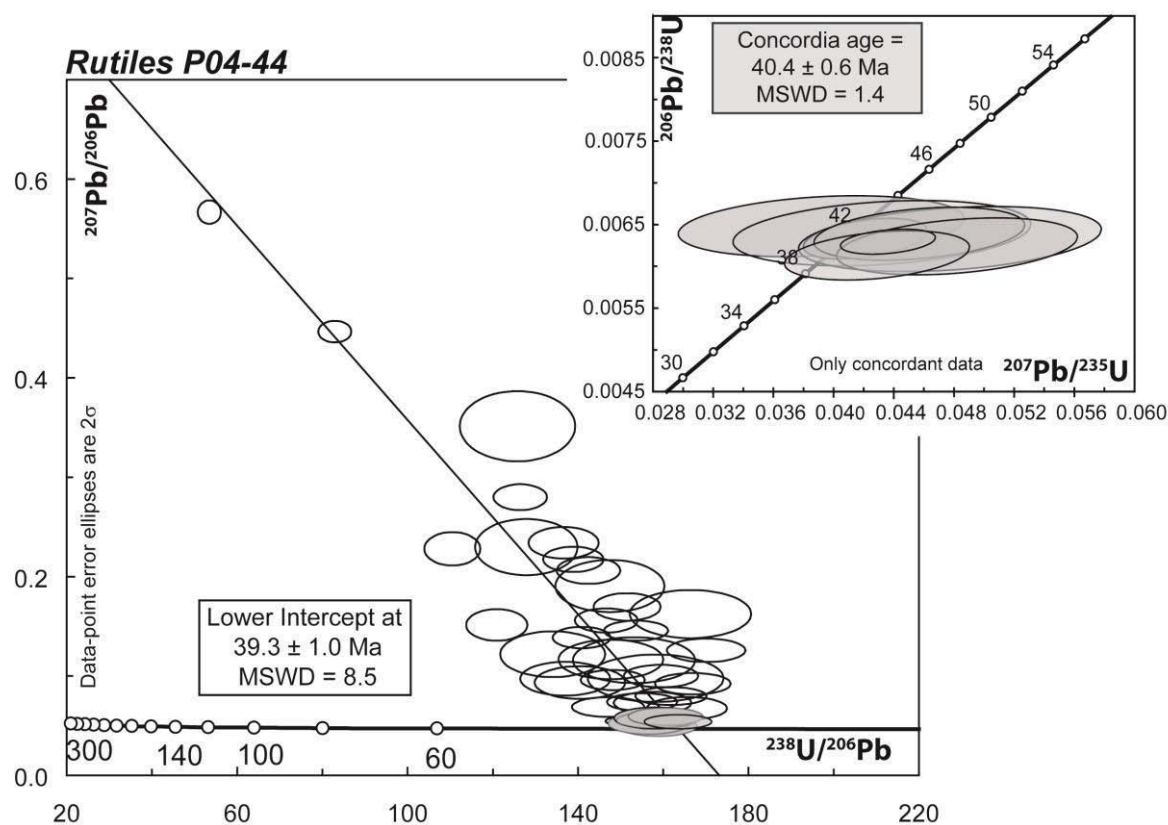
**Figure 4-4 :** Photographie de lentilles de leucosome, dont P04-44, dans le gneiss mésocrate de l'affleurement de Sidironero.

➤ Thermométrie

La méthode employée est la même que pour les rutiles de P03-9 et P04-630 (cf §4.2.2.). La teneur en Zr des rutiles de P04-44 varie de 160 ppm à 300 ppm (Tableau 4-2). La température de cristallisation correspondante varie de  $597 \pm 39$  °C et  $645 \pm 65$  °C selon le thermomètre de Ferry et Watson et al. (2007).

Sidironero - P04-44 - Cenozoic rutile												
n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Zr (2σ) ppm	164 (32)	176 (35)	307 (61)	247 (51)	255 (53)	272 (58)	266 (58)	220 (14)	270 (17)	232 (22)	171 (16)	276 (26)
T (2σ) °C	Watson et al. (2006)											
	596 (43)	601 (45)	644 (57)	627 (53)	629 (54)	634 (57)	633 (57)	618 (32)	634 (34)	622 (35)	599 (33)	636 (37)
T (2σ) °C	Ferry et watson (2007)											
	597 (39)	602 (41)	645 (65)	628 (56)	631 (58)	636 (63)	634 (63)	619 (25)	635 (27)	623 (30)	600 (26)	637 (33)

**Tableau 4-2 :** Concentration en zirconium des rutiles de P04-44 et températures correspondantes selon les équations de Watson et al. (2006) et Ferry et Watson (2007). L'erreur (entre parenthèse) est donnée à 2σ.



**Figure 4-5:** Âges U-Pb des rutiles du leucosome P04-44. Le diagramme Tera-Wasserburg ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  vs  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ) fournit un âge intercept bas de 39.3 ± 1.0 Ma. Le diagramme concordia ( $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  vs  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ) en haut à droite fournit un âge de 40.4 ± 0.6 Ma en ne considérant que les concordants (en gris dans le diagramme Tera-Wasserburg).

#### **4.3.2. P10-8 : leucosome recoupant les orthogneiss migmatitiques**

➤ Description

L'échantillon P10-8 correspond à un leucosome localisé dans les orthogneiss migmatitiques de l'affleurement de Sidironero. Le leucosome recoupe le litage défini par la migmatisation, ce qui suggère une mise en place post-cinématique (Figure 4-6). Il est interprété comme correspondant à une fente de tension ayant collecté un liquide tardif. Les zircons de P10-8 ont fait l'objet de datation et de thermométrie afin de déterminer les conditions de mise en place du leucosome. Sur la base d'images obtenues par cathodoluminescence sur grains séparés, deux types de zircons ont pu être identifiés dans l'échantillon P10-8: les zircons zonés (Figure 4-7abc) et les zircons métamictes (Figure 4-7d).

Les zircons zonés (Figure 4-7abc) sont composés de trois domaines distincts : (1) le cœur caractérisé par une zonation complexe; (2) la bordure interne (25 à 100  $\mu\text{m}$  de large) qui présente une zonation oscillatoire et (3) la bordure externe (5 à 20  $\mu\text{m}$  de large) grise, diffuse, et parfois pénétrative dans la bordure interne. Les zircons métamictes (Figure 4-7d) se présentent sous forme de baguettes de teinte orangée de 30 à 40  $\mu\text{m}$  de largeur et de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  de longueur. En cathodoluminescence, ils sont sombres ce qui est significatif de nombreux défauts cristallins permettant l'incorporation d'éléments lourds tels que l'U (> 3000 ppm).



**Figure 4-6 :** *Leucosome P10-8 recoupant les orthogneiss migmatitiques*

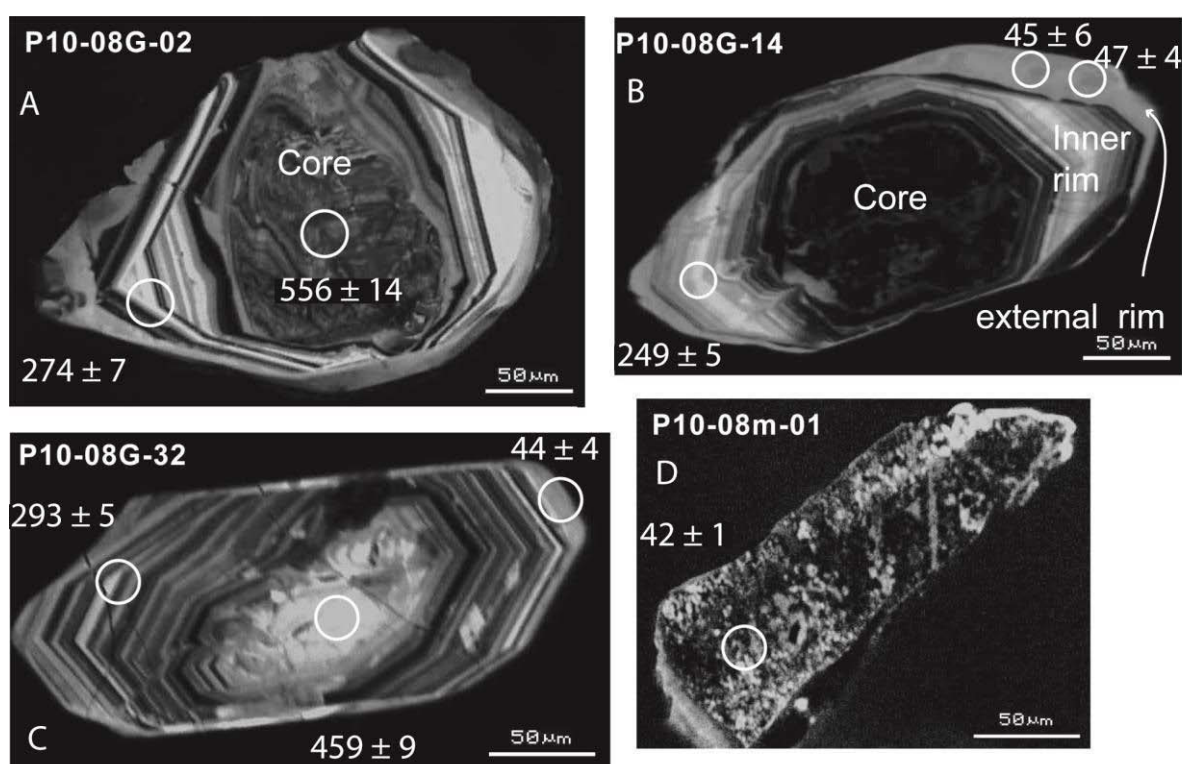
➤ Datation

Les différents types de zircons et leurs domaines respectifs ont été datés au LA-ICP-MS en grains séparés. Les paramètres d'ablation sont  $20\text{-}26\mu\text{m}/\sim 9\text{J.cm}^{-2}/3\text{Hz}$ . Le standard utilisé est le zircon GJ1 (Jackson et al., 2004) tandis que le zircon 91500 (Wiedenbeck et al., 1995) a servi de second matériel de référence.

Dans le cas des zircons zonés, le domaine (1) qui correspond au cœur, fournit des âges  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  variant entre  $305 \pm 6$  et  $1844 \pm 42$  Ma (Figure 4-8, ellipses vides). Cet étalement des âges suggère que le domaine (1) correspond à des cœurs hérités. Leur rapport Th/U varie de 0.04 à 2.6 (Annexe 4-E). Les âges  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  du domaine (2) s'étalent entre  $241 \pm 6$  et  $307 \pm 8$  Ma (ellipses grises figure 4-8). Le rapport Th/U de ces zircons est d'environ 0.2 (Annexe 4-E). Un grain donne des âges  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  plus jeunes à  $178 \pm 4$  et  $174 \pm 4$  Ma.

Les zircons métamictes fournissent des âges systématiquement discordants en U-Pb (Figure 4-9). Ceci s'explique d'une part par un enrichissement en Pb commun (incorporé lors de la cristallisation) et d'autre part par une perte en Pb (favorisée par les

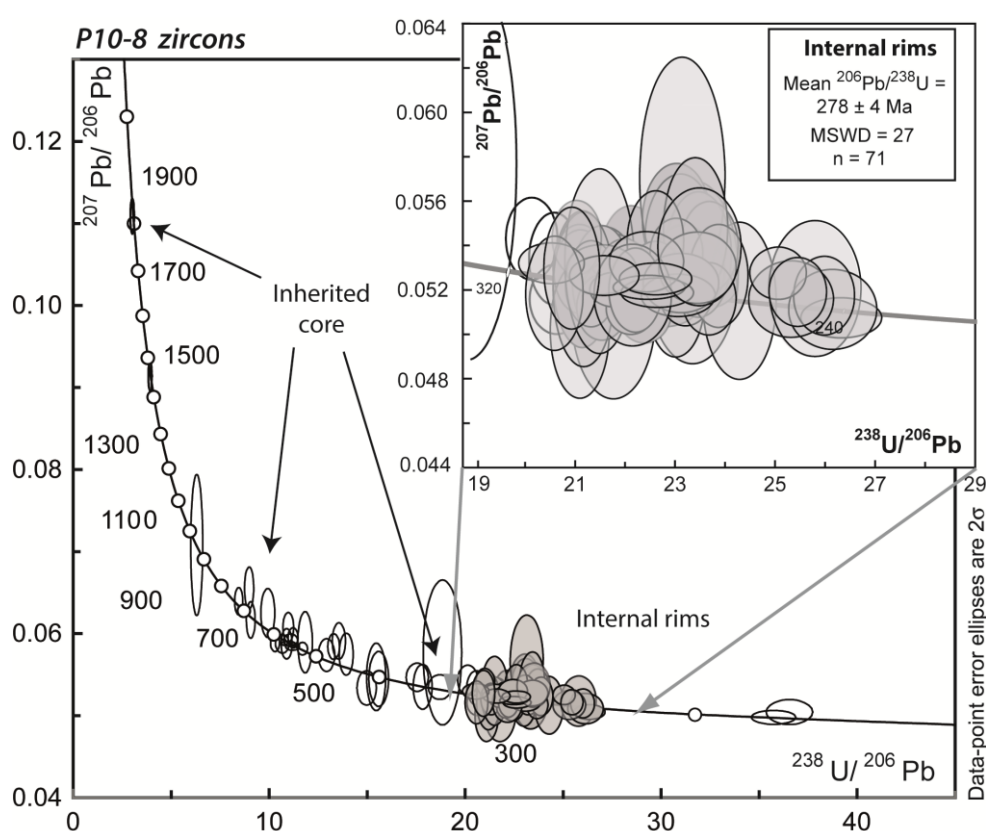
faiblesses du réseau cristallin métamictes) qui rajeunit les âges. Les zircons métamictes les moins affectés par la perte en Pb (Figure 4-9: ellipses gris foncé) et les bordures externes des zircons zonés (Figure 4-9: ellipses gris clair) fournissent un âge de  $42.7 \pm 1.4$  Ma. On notera par ailleurs que la concentration en U et en en Th des zircons métamictes est très élevée: plusieurs milliers de ppm pour l'U, et quelques centaines pour le Th (Annexe 4-E).



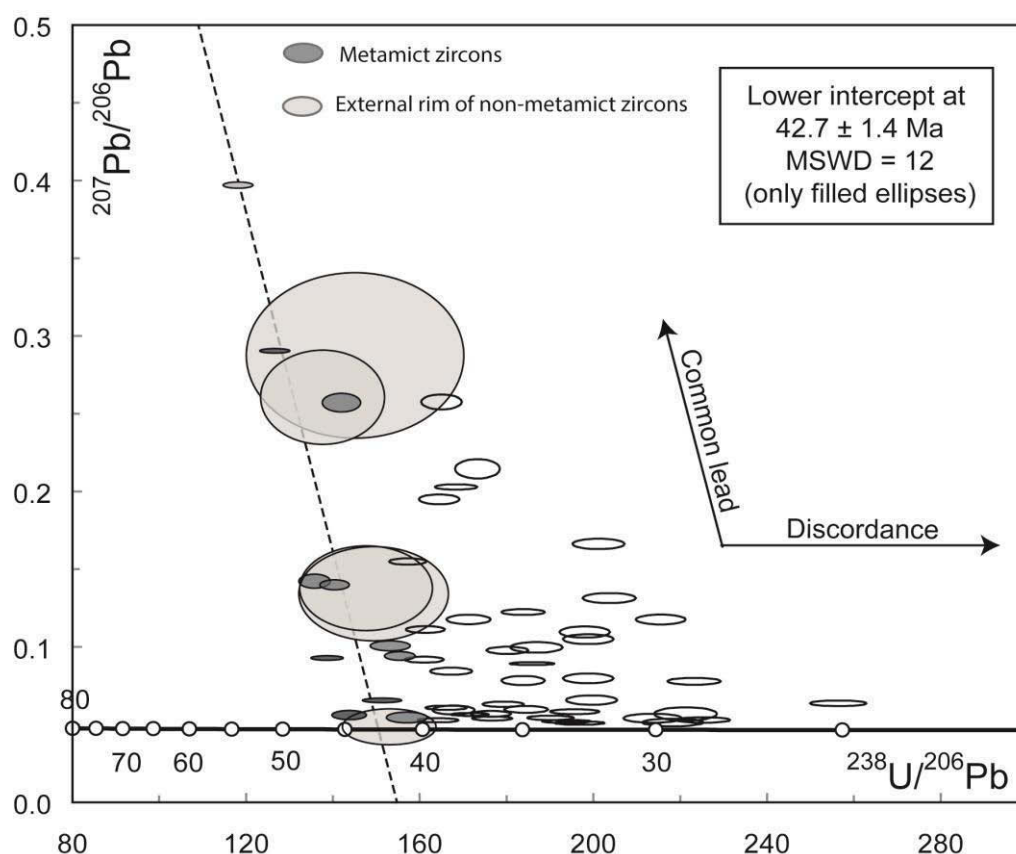
**Figure 4-7:** Images de zircons obtenues en cathodoluminescence. Les zircons A, B, C sont constitués de trois domaines distincts : le cœur qui présente une zonation complexe, la bordure interne qui présente une zonation oscillatoire et la bordure externe qui est grise et diffuse. Le zircon D métamictes est en forme de baguette et très sombre. Les cercles correspondent au positionnement des analyses U-Pb réalisées au LA-ICP-MS. Les âges  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  sont à  $2\sigma$ .

Les zircons métamictes fournissent des âges systématiquement discordants en U-Pb (Figure 4-9). Ceci s'explique d'une part par un enrichissement en Pb commun (incorporé lors

de la cristallisation) et d'autre part par une perte en Pb (favorisée par les faiblesses du réseau cristallin métamictique) qui rajeunit les âges. Les zircons métamictes les moins affectés par la perte en Pb (Figure 4-9: ellipses gris foncé) et les bordures externes des zircons zonés (Figure 4-9: ellipses gris clair) fournissent un âge de  $42.7 \pm 1.4$  Ma. On notera par ailleurs que la concentration en U et en Th des zircons métamictes est très élevée: plusieurs milliers de ppm pour l'U, et quelques centaines pour le Th (Annexe 4-E).



**Figure 4-8 :** Diagramme Tera-Wasserburg dans lequel sont placés les âges mesurés dans le cœur (ellipse vide) et la bordure interne (ellipse grise) des zircons zonés de P10-8.



**Figure 4-9 :** Diagramme Tera-Wasserburg dans lequel sont placées les analyses des zircons métamictes (ellipses vides et gris foncé) et des bordures externes des zircons non-métamictes (ellipses gris clair). Les âges sont affectés par un fort enrichissement en Pb commun mais également une perte en Pb dans le cas des zircons métamictes (ellipses vides). Les ellipses grises ont été utilisées pour calculer l'âge de cristallisation des zircons à  $42.7 \pm 1.4 \text{ Ma}$ .

#### ➤ Thermométrie

La thermométrie a été réalisée en utilisant le thermomètre de Watson et al. (2006) se basant sur le fait que la teneur en Ti dans le zircon est corrélée à la température de cristallisation de celui-ci.

$$T(^{\circ}\text{C}) = [(5080 \pm 30 / (6.01 \pm 0.10 - \log (\text{Ti ppm in zircon}))] - 273$$



L'utilisation de ce thermomètre implique que le zircon, le rutile et le quartz sont à équilibre dans la roche, ce qui est le cas au vu de la composition minéralogique de la pegmatite.

Le Ti a été mesuré par LA-ICP-MS (analyse sur la masse  $^{49}\text{Ti}$  et non pas  $^{47}\text{Ti}$  pour éviter les interférences avec le  $^{94}\text{Zr}$ ) en prenant comme standard externe le NIST 610 et comme standard interne le Zr dont la teneur a été déterminée par stoechiométrie. Les paramètres d'ablation sont:  $44\mu\text{m}/\sim 14\text{J.cm}^{-2}/3\text{hz}$ . Les analyses ont été effectuées uniquement dans les zircons métamictes, la bordure externe des zircons zonés étant trop petite pour être analysée correctement. Il en résulte que la teneur en Ti varie entre 24 et 69 ppm et la température de cristallisation correspondante entre  $753 \pm 11$  °C et  $888 \pm 17$  °C.

Sidironero - P10-8 - Cenozoic and metamict zircons									
n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ti (2 $\sigma$ ) ppm	21 (2)	8.1 (2)	23 (3)	17 (12)	19 (2)	26 (2)	11 (1)	7.5 (1)	17 (2)
T (2 $\sigma$ ) °C	Watson et al. (2006)								
	811 (27)	723 (26)	818 (33)	788 (69)	799 (27)	833 (31)	753 (24)	717 (24)	788 (30)

Tableau 4-3 : Teneurs en Ti (ppm) des zircons métamictes de P10-8, et températures de cristallisation correspondantes, calculées d'après Watson et al., 2006. L'erreur (entre parenthèses) est donnée à 2 $\sigma$ .

### 4.3.3. Discussion

#### ➤ Datation

Les zircons zonés de P10-8 présentent des cœurs hérités dont l'âge  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  varie entre  $305 \pm 6$  et  $1844 \pm 42$  Ma. Ce fort étalement – plus d'1Ga – suggère que ces grains résultent d'un héritage, certainement magmatique au regard des rapports Th/U globalement élevés (0.04 à 2.5).

La bordure interne (domaine 2) fournit un âge  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  s'étalant entre  $241 \pm 6$  et  $307 \pm 8$  Ma. Sa zonation oscillatoire indique une croissance magmatique, confirmée par son



rapport Th/U moyen égal à 0.2 caractéristique des zircons magmatiques. A Sidironero, Liati (2005) reporte un âge similaire à  $294 \pm 2$  Ma ( $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ) et Turpaud et Reischmann (2010) mesurent des âges  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  entre 275 et 290 Ma, qu'ils interprètent comme l'âge de mise en place du protolithe magmatique du gneiss migmatitique contenant le leucosome P10-8.

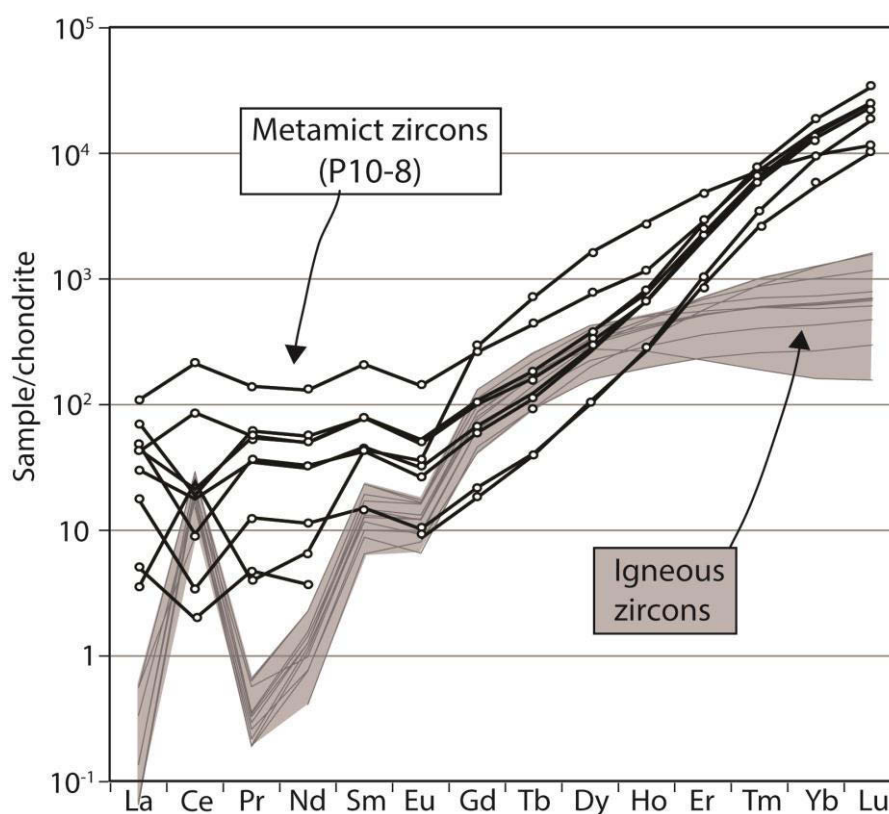
La fine bordure des zircons zonés (domaine 3) et les zircons métamictes fournissent un âge cénozoïque de  $42.7 \pm 1.4$  Ma. Cet âge est identique dans la marge d'erreur à celui mesuré dans les rutiles de l'échantillon P04-44 ( $40.4 \pm 0.6$  Ma). Il est interprété comme datant la mise en place du leucosome. Par ailleurs, Liati (2005) obtient le même âge sur des zircons provenant d'un leucosome tout à fait similaire au nôtre (leur échantillon RHO21).

Pour indication, les zircons métamictes sont fortement enrichis en éléments incompatibles (LREE, HREE, U, Pb) suggérant qu'ils se sont formés en fin de cristallisation du liquide magmatique (Paquette et al., 2003). Hoskin et Schaltegger (2003) ont déjà observé des spectres de Terres-Rares similaires à celui des zircons métamictes de P10-8 (Figure 4-10) et suggèrent que de tels zircons pourraient se former en fin de cristallisation d'un liquide magmatique sous des conditions de forte activité de l'eau.

#### ➤ Thermométrie

Les estimations thermométriques réalisées sur les rutiles de P04-44 indiquent que la fusion partielle a eu lieu à des températures de l'ordre de 600 - 650°C. Les tentatives de thermométrie sur zircons métamictes se sont avérées beaucoup plus difficiles à interpréter. En effet, ils fournissent des températures particulièrement élevées 750 - 890°C (faciès granulite) qui ne sont pas en accord avec la température de cristallisation des rutiles de P04-44 (~600 - 650°C). Ces résultats n'ont vraisemblablement pas de signification, et peuvent trouver leur origine dans le caractère métamicté du zircon qui a induit un enrichissement relatif en Ti.

En résumé, l'étude des leucosomes P10-8 et P04-44 montre l'évidence d'un épisode de fusion partielle entre 40 et 43 Ma dans la NSZ. Ces âges sont légèrement plus vieux que ceux mesurés dans les rutiles et monazites des métapélites de Sidironero ( $\sim 36-37 \pm 1$  Ma). Cette dispersion résulte soit de difficultés analytiques (zircons riches en Pbc, pertes en Pb, standardisation des rutiles avec des zircons...), ou/et du fait que la zone de cisaillement a certainement fonctionné plusieurs Ma. Les calculs thermométriques basés sur la teneur en Zr des rutiles de P044-44 indiquent des températures autour de 560-660 °C interprétées comme la température de cristallisation de ces leucosomes cénozoïques. Ces résultats sont cohérents avec ceux mesurés dans les rutiles cénozoïques de P03-9. On notera également, que ces âges et températures sont en accords avec ceux obtenus dans le CSZ.



**Figure 4-10 :** Spectre de Terres-Rares des zircons métamictes de P10-8 en noir. Pour comparaison, sont également placées des analyses de zircons magmatiques non-métamictes en gris. Les zircons métamictes sont fortement enrichis en LREE et HREE.



## *Chapitre 5 :*

---

# ***Mesure des éléments en trace par LA-ICP-MS et cartographie à la NanoSIMS : application aux monazites d'une enclave dans une andésite de Slovaquie.***

## **5.1. Mesure des éléments en trace par LA-ICP-MS.**

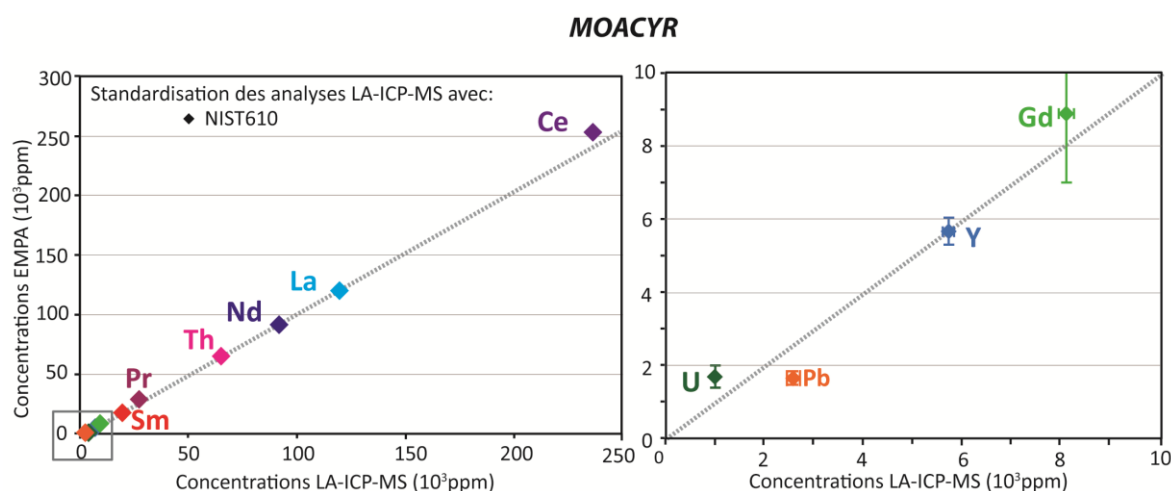
### **5.1.1. Pourquoi mesurer les éléments en trace ?**

Dans la plupart des études sur la monazite, seuls les éléments les plus abondants sont mesurés à la microsonde électronique : Ca, Si, Th, U, Pb, La, Ce, Nd, Pr, Sm, Gd. Les HREE, l'Eu et le Sr sont rarement analysés du fait de leur seuil de détection élevé et du temps de comptage relativement long. Ces éléments sont importants pour comprendre le comportement de la monazite. En effet, ils sont concentrés dans des minéraux particuliers, tels que le grenat, le xénotime, le feldspath potassique et le plagioclase. Les variations de leur teneur dans la monazite peuvent donc refléter la déstabilisation ou la cristallisation de ces phases minérales. Dans ce contexte, le LA-ICP-MS apparaît comme un outil très utile, permettant de mesurer rapidement l'ensemble du spectre des REE. Poitrasson et al. (2000) ont réalisé des mesures d'éléments en trace afin d'identifier les processus chimiques affectant la monazite au cours d'interactions avec des fluides. Rubatto et al. (2011 et 2013) ont mesuré au LA-ICP-MS la

concentration d'éléments en trace dans la monazite, le zircon et le rutile, qu'ils ont ensuite pu corrélérer aux âges mesurés à la SHRIMP.

### **5.1.2. Technique d'analyse des éléments en trace par LA-ICP-MS.**

Le principe de l'analyse multi-élémentaire par LA-ICP-MS est le même que pour la datation si ce n'est qu'au lieu de calculer des rapports isotopiques, on calcule des concentrations d'éléments, d'où la nécessité d'utiliser un standard interne. Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi le La du fait de sa faible variabilité dans les échantillons étudiés. Le choix du standard externe est plus délicat. Une monazite serait idéale pour éviter les effets de matrice. Moacyr étant celle pour laquelle nous avons le plus de données chimiques, c'est elle qui a été choisie dans nos études. Toutefois sa concentration en HREE, Sr et Eu n'est pas bien connue, elle varie du double au triple d'une étude à l'autre, bien qu'elle soit homogène au sein d'une même étude (Dumond et al., 2005; Fletcher et al., 2010; Seydoux-Guillaume et al., 2002). C'est pourquoi, afin de déterminer en amont sa concentration en HREE, Sr et Eu, les grains dont dispose le LMV ont été analysés par LA-ICP-MS en les standardisant au NIST 610. Il en ressort que les teneurs en Y, LREE, MREE et Th mesurées au laser sont corrélées à celles obtenues à la microsonde électronique, suggérant l'absence d'effet de matrice au cours de l'analyse (Tableau 5-1 ; Figure 5-1). Pour ce qui est des HREE, du Sr et de l'Eu, Fryer et al. (1994) ont montré qu'ils ne fractionnaient pas (ou très peu) lors de l'ablation laser, ce qui suggère que les concentrations mesurées sont justes (Figure 5-2). De plus, les concentrations en Dy et Er sont cohérentes avec celles de Seydoux-Guillaume et al. (2002) obtenues par microsonde électronique dans des grains ayant la même origine que les nôtres.

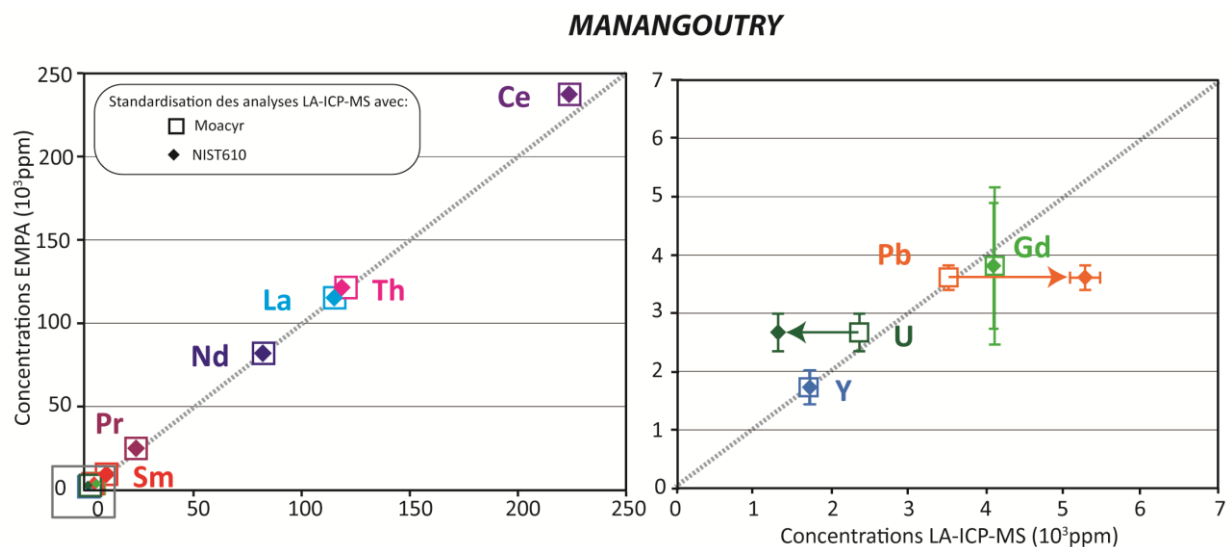


**Figure 5-1 :** Monazite Moacyr: concentrations en Ce, La, Nd, Th, Pr et Sm (à gauche) et Gd, Y, Pb, U (à droite, zoom sur les concentrations les plus faibles matérialisées par le carré dans la figure de gauche) mesurées à la microsonde électronique vs les concentrations de ces mêmes éléments mesurées au LA-ICP-MS en standardisant au NIST 610. Paramètres d'ablation : 11µm/1hz

Par contre l'U et le Pb sont respectivement en déficit et en excès par rapport aux teneurs mesurées à la microsonde (Figure 5-1 et Tableau. 5-1). Cette différence de concentration s'explique vraisemblablement par un fractionnement chimique du Pb et de l'U (respectivement volatil et réfractaire) dû à l'effet de matrice lors de l'ablation laser. Ceci implique que pour exploiter Moacyr comme standard, il est nécessaire d'utiliser ses concentrations élémentaires en U et Pb mesurées à la microsonde électronique et non pas au LA-ICP-MS. Nous avons ainsi créé dans Glitter un fichier contenant la teneur de tous les éléments chimiques mesurées au LA-ICP-MS sur nos grains de Moacyr (La, Ce, Nd, Pr, Sm, Gd, Eu,...Y) avec pour le Pb et l'U, les données obtenues à la microsonde.

La monazite Manangoutry a été analysée en prenant comme standard le NIST 610 et la monazite Moacyr (Figure 5-3 et Tableau 5-1). Les résultats ont été comparés avec les analyses microsonde obtenues dans les mêmes grains. Avec le NIST 610, la concentration en Pb mesurée au LA-ICP-MS est supérieure à celle obtenue à la microsonde, tandis que la





**Figure 5-3 :** Monazite Manangoutry: concentrations en Ce, La, Nd, Th, Pr et Sm (à gauche) et Gd, Y, Pb, U (à droite zoom sur les faibles concentrations) mesurées à la microsonde électronique vs les concentrations de ces mêmes éléments mesurées au LA-ICP-MS en standardisant au NIST 610 (losange) ou à la monazite Moacyr (carré).

## 5.2. La NanoSIMS

La NanoSIMS (CAMECA NS50) est une sonde ionique qui permet de réaliser des analyses et des cartographies des éléments majeurs, mineurs et en trace à l'échelle nanométrique à sub-micrométrique. Elle allie donc forte sensibilité (ppm) à haute résolution spatiale (150 nm avec la source  $O^-$  et avec 50 nm avec la source  $Cs^+$  selon le constructeur).

### 5.2.1. Applications en géosciences et plus particulièrement en géochronologie.

En géosciences, cet outil est majoritairement utilisé pour l'étude des biominéraux: cartographie et mesure des éléments en traces dans les coraux, analyse de la matière organique dans les fossiles, les météorites et les poussières cosmiques (Zumholz et al., 2007 ; Oehler et al., 2009 ; Fletcher, 2008). Les études portant sur les géochronomètres sont



beaucoup plus rares, bien que l'on observe ces dernières années une recrudescence de tentatives de datation  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  de minéraux radioactifs à la NanoSIMS.

Méthode	LA-ICP-MS						EPMA			
Monazite	Moacyr		Manangoutry		Manangoutry		Moacyr		Manangputry	
Standard	NIST610		NIST610		Moacyr					
	Moyenne	ecart-type	Moyenne	ecart-type	Moyenne	ecart-type	Moyenne	ecart-type	Moyenne	ecart-type
<b>P</b>	-	-	-	-	-	-	122615	772	115945	579
<b>Ca</b>	-	-	-	-	-	-	3029	121	7104	127
<b>Si</b>	-	-	-	-	-	-	6234	359	10724	243
<b>Sr</b>	2	0	20	1	20	2	-	-	-	-
<b>Y</b>	5712	108	1718	37	1702	45	5703	363	1728	233
<b>La (std Int)</b>	119376	0	115112	0	115290	870	120314	1444	115170	791
<b>Ce</b>	236192	1095	223641	1258	223923	2073	253119	2540	237242	1358
<b>Pr</b>	26602	186	23474	140	23467	206	28675	1365	24878	1215
<b>Nd</b>	91255	781	82106	664	82405	689	91566	2171	81915	1828
<b>Sm</b>	18558	157	9794	148	9828	143	17890	1243	9367	1254
<b>Eu</b>	369	5	32	1	32	1	-	-	-	-
<b>Gd</b>	8094	150	4098	85	4113	53	8926	1202	3810	1079
<b>Tb</b>	769	13	283	6	283	3	-	-	-	-
<b>Dy</b>	2369	38	745	14	744	7	-	-	-	-
<b>Ho</b>	229	5	71	2	70	1	-	-	-	-
<b>Er</b>	380	8	91	3	91	1	-	-	-	-
<b>Tm</b>	42	1	6	0	6	0	-	-	-	-
<b>Yb</b>	220	6	20	1	19	0	-	-	-	-
<b>Lu</b>	20	1	2	0	2	0	-	-	-	-
<b>Pb</b>	(2563)	(85)	(5285)	(157)	3515	86	1676	178	3610	167
<b>Th</b>	64436	2017	118591	1889	2357	56	64732	2609	121331	826
<b>U</b>	(978)	(40)	(1304)	(30)	120527	2100	1718	310	2669	256

**Tableau 5-1 :** Moyenne et écart-type des compositions chimiques en ppm de Moacyr et Manangoutry, mesurées par LA-ICP-MS et à la microsonde électronique (EPMA). Les valeurs entre parenthèses correspondent aux données affectées par un fractionnement inter-élémentaire dû aux effets de matrice.

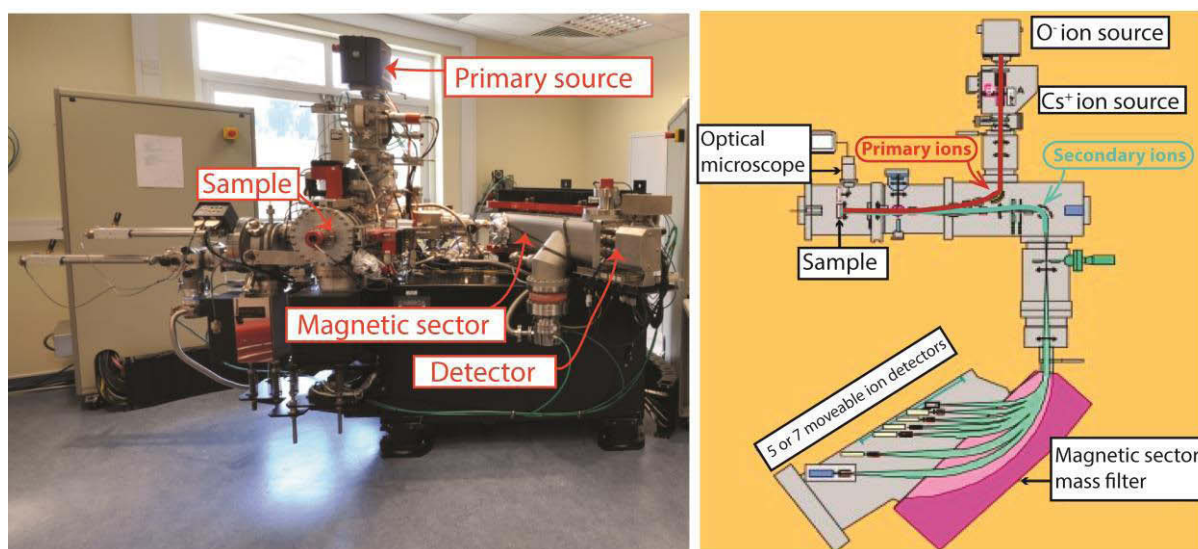
Takahata et al. (2008) ont daté à la NanoSIMS (âges  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) des zircons de 1842 Ma avec une taille de spot de 15  $\mu\text{m}$ , tandis que Stern et al. (2005) obtiennent des âges  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  sur des minéraux riches en U (xénotime, uraninite, zirconolite) avec une taille de spot de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ . Tartèse et al. (in press) ont également réalisé des datations

$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  sur des tranquillityites ( $\text{Fe}_8^{2+}(\text{Zr,Y})_2\text{Ti}_3\text{Si}_3\text{O}_2$ ) lunaires avec une taille de faisceau de 3-4  $\mu\text{m}$  et une erreur sur l'âge de 0.3%. Sano et al. (2006) ont daté des monazites avec un faisceau d'environ 5  $\mu\text{m}$  et obtiennent des  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  cohérents. L'ensemble de ces études montrent, qu'à l'heure actuelle, la NanoSIMS permet une résolution spatiale similaire à celle de la SHRIMP et du LA-ICP-MS pour la géochronologie U-Pb.

Les tentatives de cartographie isotopique à la NanoSIMS dans ces minéraux sont extrêmement rares. Hofmann et al. (2009) ont cartographié le Ti, Ce, P et Y des zonations oscillatoires d'un zircon avec une taille de faisceau de 300 nm. Cette résolution permet d'observer des structures qui ne peuvent l'être en cathodoluminescence. Mais la monazite n'a pour sa part jamais fait l'objet de cartographie à la NanoSIMS.

### **5.2.2. Pourquoi effectuer des cartographies chimiques à la NanoSIMS de monazite ?**

Le travail à la NanoSIMS auquel nous nous sommes employés n'avait pas pour but de réaliser des datations ponctuelles de la monazite, mais plutôt des cartographies chimiques avec une résolution spatiale bien meilleure qu'à la microsonde électronique (1-3  $\mu\text{m}$ ). Ceci peut s'avérer très important pour visualiser et comprendre les zonations complexes de la monazite mais également pour affiner éventuellement le positionnement précis du spot laser. Par exemple, Seydoux-Guillaume et al. (2003) ont montré au MET sur des coupes FIB que la monazite présente parfois des variations chimiques à l'échelle nanométrique pouvant avoir une importance capitale pour la datation isotopique : la discordance de certaines monazites pourrait résulter de la présence d'inclusions nanométriques de Pb dans leur structure cristalline. Dans ce contexte, la NanoSIMS est une méthode performante pour identifier ces variations à une échelle plus fine que celle obtenue à la microsonde. C'est pourquoi nous avons choisi de réaliser des cartographies en Y, La, Th, U et Pb de monazite en lame-mince.



**Figure 5-4 :** Photographie à gauche et schéma à droite d'une NanoSIMS CAMECA NS50. Le faisceau primaire  $\text{Cs}^+$  ou  $\text{O}^-$  (en rouge) est focalisé sur l'échantillon qu'il bombarde. Les ions secondaires résultants (en vert) sont accélérés dans un champ électrostatique et magnétique, séparés en fonction de leur énergie et rapport masse/charge, puis détectés en multi-collection.

### 5.2.3. Principe de fonctionnement de la NanoSIMS

Le principe physique de fonctionnement de la NanoSIMS est similaire à celui de la SIMS: une source primaire en  $\text{Cs}^+$  ou en  $\text{O}^-$  pulvérise les premières couches monoatomiques d'un échantillon solide. Les ions secondaires résultants de la pulvérisation sont alors accélérés dans un champ électrostatique et magnétique et séparés en fonction de leur énergie et de leur rapport masse/charge. Les ions sélectionnés sont alors collectés en mono- ou multi-collection. L'originalité de la NanoSIMS réside dans la position verticale de la source primaire (Figure 5-4). L'angle entre le faisceau et l'objet à analyser permet d'augmenter fortement la résolution latérale du faisceau qui s'abaisse à 150 nm avec la source  $\text{O}^-$  et à 50 nm avec la source  $\text{Cs}^+$ , selon le constructeur. La NanoSIMS CAMECA NS50 du LMCM est composée de 5 collecteurs, dont 4 sont mobiles et un fixe, ce qui permet d'analyser simultanément cinq isotopes.

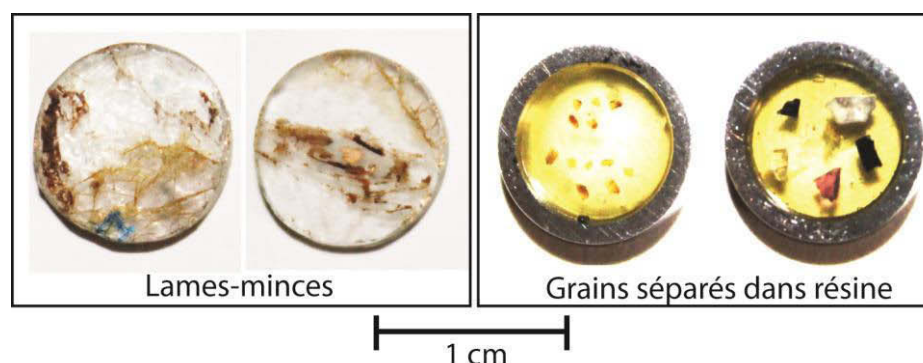
#### 5.2.4. Acquisition des cartographies

L'acquisition des données a été faite au cours de deux sessions d'analyse de cinq jours chacune à 6 mois d'intervalle (décembre 2012 et juin 2013) avec la NanoSIMS CAMECA NS50 du Laboratoire de Minéralogie et Cosmochimie du Muséum (LMCM) au sein du Muséum National d'Histoire Naturel (MNHN) sous la direction de F. Robert et supervision technique de Smaïl Mostefaoui.

L'acquisition des données s'effectue en plusieurs étapes :

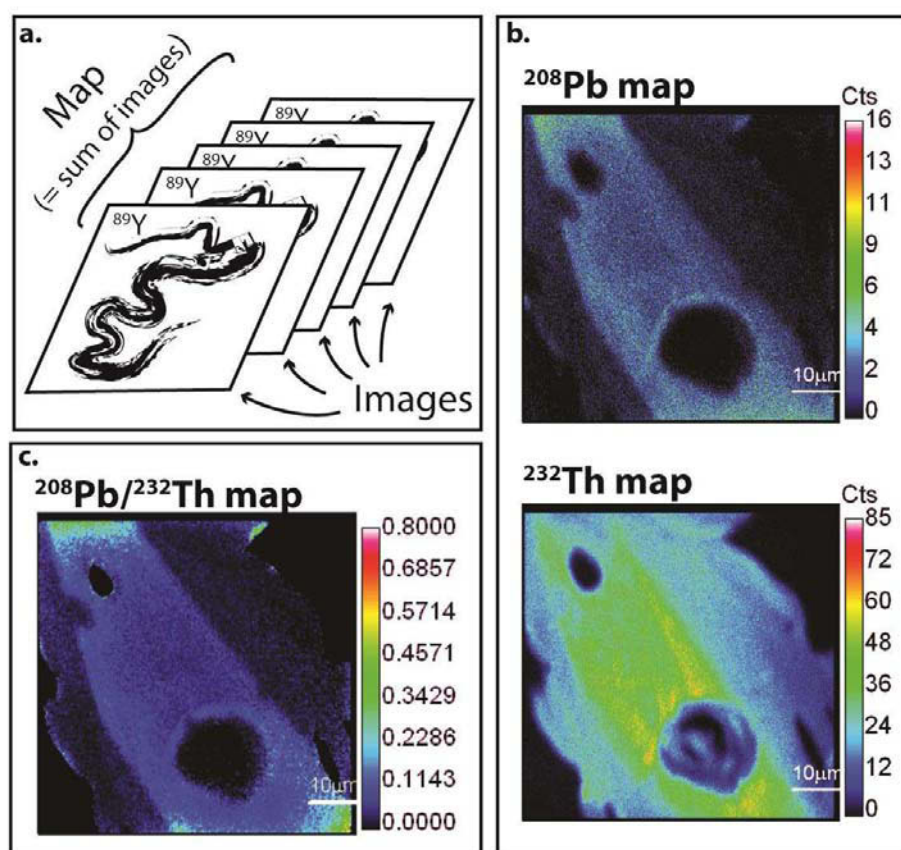
**(1) Préparation des échantillons.** Les monazites sont analysées sur grains séparés ou en lame-mince de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les monazites séparées sont montées dans une résine spécifique (KÖRAPOX® 439) au cœur d'un anneau métallique d'un centimètre de diamètre. Les lames-minces doivent être découpées, avec une scie à fil et pierre à affûter (ou lime diamantée), pour atteindre le même diamètre (Figure 5-5). Les échantillons sont ensuite polis à  $\frac{1}{4}$  de  $\mu\text{m}$  avec une solution diamantée pour éviter les artefacts dus aux effets de surface lors de l'analyse. Enfin, ils sont métallisés à l'or ou au carbone pour augmenter leur conductivité (20 nm d'épaisseur). L'utilisation de la NanoSIMS nécessitant un vide de l'ordre de  $10^{-9}$  Pa, les échantillons sont placés sous vide pendant au moins une semaine avant l'analyse, pour pomper les éléments volatiles qui pourraient être présents dans la résine des plots ou dans la colle des lames-minces.

**(2) Positionnement des collecteurs.** Avant de commencer les analyses, les collecteurs de la NanoSIMS doivent être correctement positionnés sur les plateaux des pics à analyser ( $^{89}\text{Y}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{238}\text{U}$ ). Pour cela on utilise des cristaux standards d' $\text{YPO}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{UO}_2$  et  $\text{NdPO}_3$ .



**Figure 5-5 :** Lames-minces découpées en cercles de 1 cm de diamètre et plots métalliques dans lesquels sont placés les standards coulés dans la résine. Plots et lames-minces sont polis au  $\frac{1}{4}$  de  $\mu\text{m}$ .

(3) **Analyse des monazites.**  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{238}\text{U}$  étant des cations, leur analyse s'effectue avec la source primaire oxygène. Le faisceau focalisé sur l'échantillon possède un diamètre inférieur à 500 nm et une intensité de 14 pA. Avant chaque analyse, le secteur à cartographier (un carré de 25 à 45  $\mu\text{m}$  de large) est pré-pulvérisé afin d'enlever la couche de carbone/or et d'implanter l'O. Au cours de l'analyse, l'ablation par le faisceau ionique libère les isotopes  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{238}\text{U}$  qui sont ensuite séparés dans le secteur magnétique et détectés simultanément par des multiplicateurs d'électrons avec une résolution en masse de  $\sim 5000$ . A une telle résolution les interférences isobariques sont négligeables. Au cours de chaque analyse, le secteur à cartographier est balayé 20 à 30 fois par le faisceau d'oxygène, ce qui permet l'acquisition de 20 à 30 images de celui-ci (Figure 5-6a). Dans ces conditions, une cartographie d'un secteur de  $25 \times 25 \mu\text{m}$ , d'une résolution de  $256 \times 256$  pixels et composée de 30 images, est obtenue en deux heures. La résolution spatiale est d'environ 100 nm par pixel.



**Figure 5-6 :** (a) Au cours d'une analyse, le secteur à cartographier est balayé plusieurs fois par le faisceau, ce qui permet l'acquisition de plusieurs images du même secteur. Ces images sont ensuite compilées pour former la cartographie finale de ce secteur. (b) Exemples de cartographies  $^{208}\text{Pb}$  et  $^{232}\text{Th}$  d'une même monazite. L'échelle de couleur est en nombre de coups/secondes reçus par le détecteur. (c) Carte du rapport  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  obtenu pour la même monazite à partir des cartes  $^{208}\text{Pb}$  et  $^{232}\text{Th}$ .

**(4) Traitement des données.** Une fois les analyses réalisées, elles doivent être traitées avec un logiciel de traitement d'images spécifique à la NanoSIMS : le logiciel LIMAGE.

- Il permet de calculer la cartographie finale (en nombre de coups par seconde) correspondant à la concaténation des 20 à 30 images réalisées au cours d'une analyse d'un même secteur (Figure 5-6ab). Cette étape est plus importante car lors du balayage, un décalage peut apparaître d'une image à l'autre. Le logiciel LIMAGE permet donc de les recaler les unes par rapport aux autres.

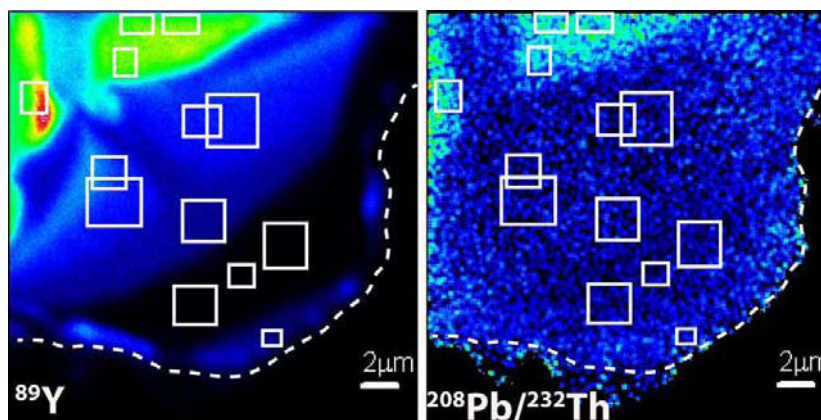
- LIMAGE permet également de réaliser des cartes de rapports isotopiques comme par exemple  $^{89}\text{Y}/^{139}\text{La}$  ou  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  (Figure 5-6c). Cet outil peut s'avérer particulièrement intéressant sachant que le rapport  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  va pouvoir être corrélé directement avec les domaines d'âges mesurés par LA-ICPMS ou permettre de calculer un âge apparent. Il en résulte qu'une carte du rapport  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  correspond à une carte de répartition des âges.

#### 5.2.5. Acquisition des données quantifiées et calcul d'âges.

Il est possible de définir pour chaque analyse des « Régions d'intérêt » (ROI) dont la taille varie entre le nm et plusieurs  $\mu\text{m}$  (Figure 5-7). Pour chacune de ces régions, on peut calculer les rapports isotopiques désirés. Mais ceux-ci ne sont que relatifs et n'auront de valeur quantitative que s'ils sont calibrés via une droite de calibration (Figure 5-8) déterminée par l'analyse de standards.

Pour cela trois standards de monazite de composition chimique isotopique connue et homogène ont été analysés: Moacyr (Gasquet et al., 2010) Manangoutry (Paquette et Tiepolo, 2007) et C83-32 (Corfu et al., 1988). A partir de cette courbe de calibration, les rapports isotopiques mesurés à la NanoSIMS ont pu être corrigés (par exemple:  $^{89}\text{Y}/^{139}\text{La}$  ou  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ). Plus spécifiquement, le rapport corrigé  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  permet de calculer l'âge de chaque ROI.





**Figure 5-7 :** Cartographies NanoSIMS de l' $^{89}\text{Y}$  (à gauche) et du rapport  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  (à droite) calculé par le logiciel de traitement d'images LIMAGE. Les carrés blancs correspondent aux régions d'intérêts définies par l'utilisateur. Pour chacune de ces régions, le logiciel peut calculer le rapport  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ .

### 5.3. Etude de cas : application de la cartographie NanoSIMS et de la mesure d'éléments en trace par LA-ICP-MS.

Nous avons évalué cette approche par l'étude d'un xénolite peralumineux enclavé dans une lave andésitique provenant de la province volcanique de Slovaquie centrale dans le bassin Pannonien. L'objectif de cette étude est de déterminer si les monazites du xénolite ont enregistré l'incorporation de celui-ci dans l'andésite et si oui par quel mécanisme? Pour répondre à cette question nous avons associé cartographie et analyses chimiques par microsonde électronique, NanoSIMS et LA-ICP-MS avec des datations ponctuelles par LA-ICP-MS.

Cette article est en cours de préparation et sera soumis à Lithos sous peu.



**NanoSIMS isotope and chemical mapping coupled to in situ U-Th-Pb  
dating and trace elements measurements of monazite from  
peraluminous xenolith in andesitic lava (Slovakia).**

*(Article en préparation)*

Didier A.<sup>123</sup>, Bosse V.<sup>123</sup>, Bouloton J.<sup>123</sup>, Mostefaoui S.<sup>4</sup>, Duhamel R.<sup>4</sup>, Viala M.<sup>1</sup>, J.L.  
Paquette<sup>123</sup>, J.L. Devidal<sup>123</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont Université, Université Blaise Pascal, BP 10448,  
63000 Clermont-Ferrand, France. \* e-mail: a.didier@opgc.univ-bpclermont.fr

<sup>2</sup> CNRS, UMR6524, LMV, 63038 Clermont-Ferrand, France

<sup>3</sup> IRD, R 163, LMV, 63038 Clermont-Ferrand, France

<sup>4</sup> Laboratoire de Minéralogie et Cosmochimie du Muséum, UMR 7202, CNRS INSU,  
Muséum National d'Histoire Naturelle, 57 Rue Cuvier, 75231 Paris Cedex 05, France

**Abstract**

Monazite, an accessory mineral widely used for U-Th-Pb dating usually displays complex chemical and isotopic zoning reflecting physical and chemical changes in the host rock. Chemical domains in the monazite has been described at nm-scale (TEM) while isotope variations are known at few  $\mu\text{m}$  scale. A better understanding of the measured ages recorded by complex monazites requires investigations at smaller scale. In this context, the NanoSIMS appears to be the best suited tool. In this study we present  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{238}\text{U}$ , mapping of monazite from a metapelitic xenolite enclosed into a  $13.5 \pm 0.3$  Ma andesitic lava

(Slovakia). The xenolite/lava interaction is mainly characterized by the growth of a plagioclase-bearing corona around the xenolite and magmatic overgrowth of garnet on primary crystals inside the xenolite. NanoSIMS images and LA-ICP-MS trace elements measurements evidenced variations of the HREE, Y and Eu contents in monazite correlated to resorption and/or growth of garnet and plagioclase. Three domains are distinguished: the first corresponds to the core of the monazite grains and is inherited from the variscan protolith. It is characterized by low Y, HREE content and weak negative Eu anomaly. The second domain crystallized during the growth of the plagioclase magmatic corona (high negative Eu anomaly) and the resorption of the metamorphic garnet (high HREE and Y contents). Owing to its small size, the second domain was not accurately dated. The third domain crystallized in the presence of the plagioclase corona (high negative Eu anomaly) and during the crystallization of the magmatic garnet (low Y, HREE contents) at ~13 Ma, i.e. the age of the andesitic lava.  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  map performed with NanoSIMS demonstrates that domains 2 and 3 have the same isotope ratios and corresponding age. Consequently, monazite from the xenolite is able to record at small scale the chemical and mineralogical processes resulting from the xenolite/lava interaction via melt-assisted dissolution-precipitation.

**Keywords:** Monazite, NanoSIMS mapping, Trace elements, LA-ICP-MS, Thermo-metamorphism.

## **1. Introduction**

Monazite is an accessory mineral widely used for U-Th-Pb dating of magmatic and metamorphic crustal rocks (e.g. Bingen et al., 1996; Townsend et al., 2000; Rasmussen et al., 2007; Bosse et al., 2009; Janots et al., 2012). It is not sensitive to lead diffusion (Teufel and Heinrich, 1997; Cherniak et al., 2004; Gardès et al., 2006) and is consequently able to record high temperature events (Bingen et al., 1996). Monazite usually displays various chemical

compositions and complex zonations (Zhu and O'nion, 1999) reflecting the transfer of chemical elements between monazite and the other phases (minerals or fluids) in the host rock. Consequently, its chemical composition is strongly connected to the recorded petrological events. Chemical analyses of monazite are generally performed with electronic microprobe (EMP). However HREE, Sr and Eu that are present in small amount in the monazite (and hardly detectable with EMP) are very useful to determine in which chemical reaction monazite is implied. For example, the Eu anomaly and the Sr content of monazite usually reflects the presence or absence of plagioclase in the rock during the monazite growth (Krenn and Finger, 2007; Rubatto et al., 2013), while HREE content is highly dependent of the garnet crystallization or resorption (Pyle and Spear, 2003; Rubatto et al., 2013). LA-ICP-MS appears as a well suited-tool to perform such in situ measurements and was already used in few studies such as Poitrasson et al. (2000) and Rubatto et al. (2013) who correlate the chemical composition analysed by LA-ICP-MS to SHRIMP U-Pb dating. This method helps to interpret the measured ages in the light of the petrological evolution of the rock.

Monazite often displays chemical zoning correlated to age domains (Zhu and O'nion, 1999, Crowley and Ghent, 1999, Foster et al., 2000; Catlos et al., 2002). The latter are observed at  $\mu\text{m}$  scale, but few studies mention nanometric chemical domains (Seydoux-Guillaume et al., 2003). For instance, Seydoux-Guillaume et al. (2003) identified by TEM nano-inclusions of Pb ( $\sim 50$  nm) in monazite responsible for age discordance. These results demonstrate that to interpret accurately the ages recorded by monazite, it is necessary to be able to identify the chemical domains at smaller scale than the  $\mu\text{m}$ . Recently, few methods have been developped to study monazite at sub- $\mu$  scale: electronic microprobe with a FEG source and synchrotron mapping (Appel et al, 2010), but no attempt to mapping was

performed by NanoSIMS. However this method allow to provide chemical but also  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  age distribution maps with a beam size inferior to 500 nm

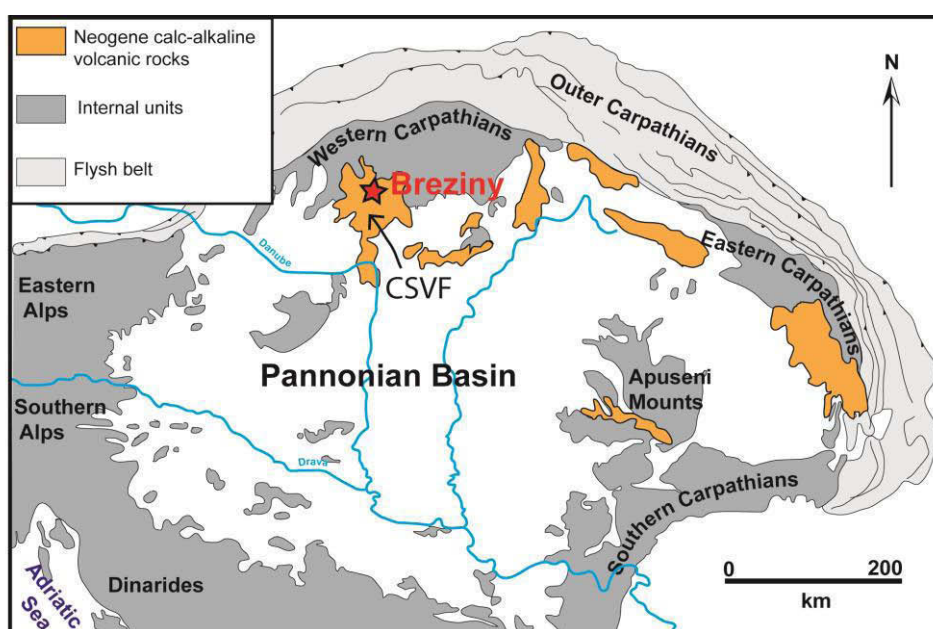
Trace elements measurements and U-Th-Pb dating by LA-ICP-MS coupled with NanoSIMS mapping were applied to a specific geological context: a peraluminous xenolite enclosed in a andesitic lava from the Neresnica formation (Central Slovakia Volcanic Field) and submitted to PT conditions circa 900-950°C and 0.8-1 GPa. Monazites from the metamorphic xenolite have recorded the different steps of the xenolite/lava interaction.

## **2. Geological setting and location of the sample.**

The Central Slovakia Volcanic Field (CSVF) is part of a vast volcanic province which concerns the whole Carpatho-Pannonian region (CPR, Fig.1) and is mainly related to the extension of the intra-Carpathian lithosphere and the formation of the Pannonian basin during the Miocene (Szabo et al., 1992; Harangi et al., 2007; Seghedi, 2010). In North Hungary and Central Slovakia, volcanism began with high-volume siliceous calc-alkaline explosive eruptions during the Early to Middle Miocene. This ignimbritic activity was followed by the emplacement of medium to high-K calc-alkaline andesitic magmas, often garnet-bearing, assumed to be Lower Badenian in age (16.5 to 16 Ma). The second phase of andesitic volcanism peaked at 14-15 Ma and was particularly characterized by the building of four large stratovolcanoes (Štavnica, Javorie, Vtáčnik and Pol'ana volcanoes). Calc-alkaline volcanism terminated at about 9 Ma and was followed by a dispersed alkaline basaltic magmatism which was active from Upper Miocene to Quaternary times.

The studied lava (SK 8), a garnet-bearing andesite, was collected in a quarry near the village of Breziny, 5 km south of Zvolen. It comes from an andesitic dome that belongs to the lower volcanic unit of the CSVF: the Neresnica formation. This latter constitutes a

discontinuous level that underlies the Štavница and Javorie volcanoes and is mainly composed, besides extrusive domes, of volcanoclastic rocks grading into fluvial and limnic sediments of Lower Badenian age (Konečný et al., 1995). This andesite was dated approximatively at about 15.5-17.9 Ma by the K/Ar whole-rock method (Konečný et al., 1969) but recent in situ U-Pb results (Boulton and Paquette, in press) disagree with this determination and show that zircons shielded in magmatic garnets are significantly younger at  $13.3 \pm 0.2$  Ma (lower intercept age).



**Figure 1** - Map of the Pannonian basin with sample location (red star). CSVF = Central Slovakia Volcanic Field.

### 3. Petrography and mineralogy of the samples

#### 3.1. The Andesitic lava

Whole-rock major element analysis of the SK8 lava is given in Annexe 5-B. According to the classification of Gill (1981), it is a medium-K calc-alkaline acid andesite. As shown by its A/CNK value (0,98), the lava is almost alumina-saturated. It is a highly crystalline lava consisting of more than 40% volume phenocrysts set in a hyalopilitic

groundmass. Plagioclase and hornblende are nearly identical in size (up to 8-10 mm) and abundance (20 to 25% vol. plagioclase and 15 to 20% vol. hornblende). Garnet is usually larger than any other phase in the rock (up to 15 mm) and has a Ca content of 7%wt. It is homogeneously distributed but makes up only about 1% volume.

A prominent feature of the SK8 lava is its mineralogic heterogeneity, demonstrated by the coexistence of two types of amphibole, a green and a brown one. Another indication that different batches of magma are involved is given by the fact that orthopyroxene is clearly antecrystic. It is commonly preserved indeed as inclusions into garnet while it never appears as a phenocryst in the groundmass. Orthopyroxene inclusions thus testify that garnet did not grow from the present-day bulk andesitic magma. Finally, relics from an higher temperature stage of evolution (resorbed crystals of Opx+ Cpx in Hb) demonstrate, if necessary, that SK8 actually represents an aggregated crystal cargo derived from various parts of the magma storage system.

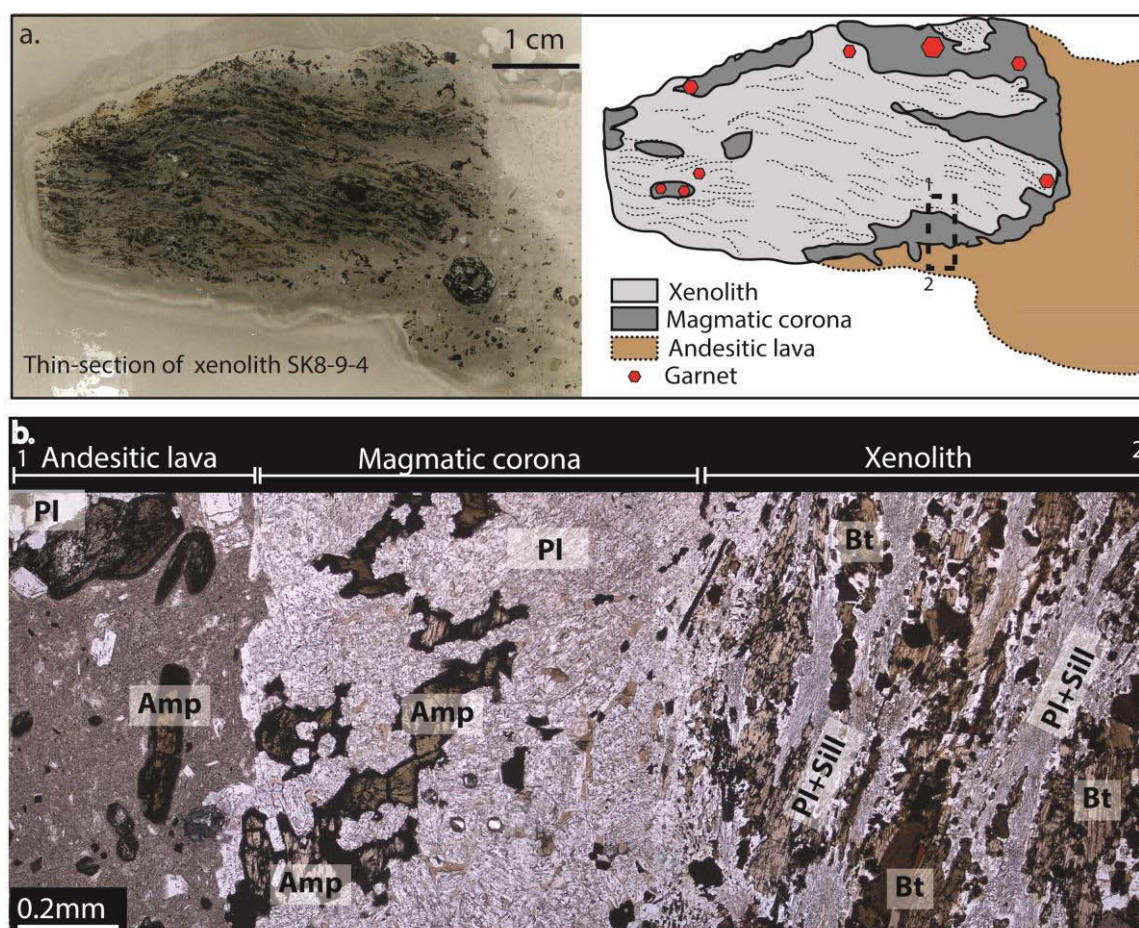
### **3.2.    *The Garnet-bearing Al-rich enclaves***

They are extremely scarce and appear in the field as ill-foliated dark fragments, a few centimeters in size, surrounded by a light-colored external corona mainly composed of plagioclase (Fig.2). In this paper, emphasis will be placed specifically on one of these enclaves (sample SK8-9).

#### **3.2.1.   *Petrography***

The internal part of the SK8-9 enclave is a fine- to medium-grained gneissic rock and consists primarily of plagioclase and biotite, associated with abundant fibrolitic sillimanite and rare garnet. Spinel is constant as a minor constituent and may be joined by corundum. Quartz is completely absent, as well as K-feldspar. Biotite flakes and fibrolite folia define a weak foliation, statically overgrown by coarse-grained plagioclase (An 48-54). Biotite (Mg\*

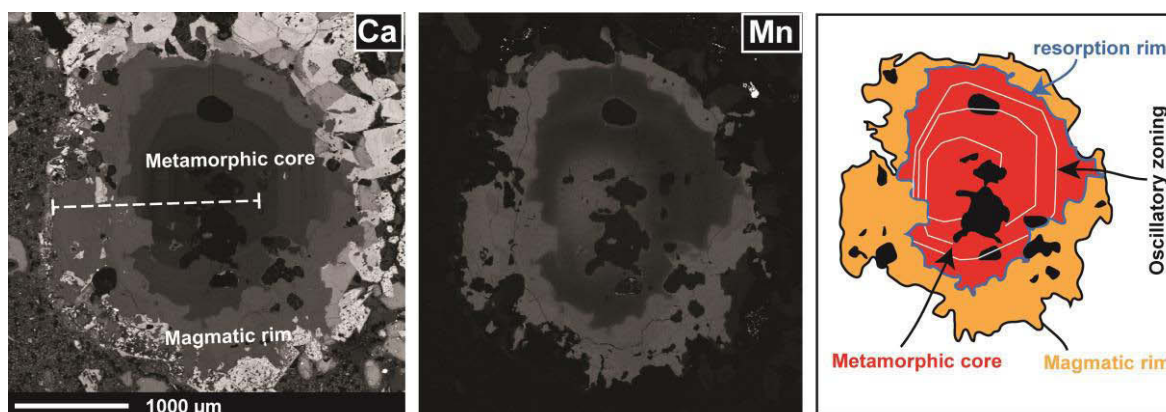
= 51-59, TiO<sub>2</sub> up to 4.5 wt %) has generally embayed outlines and contains several oxides grains indicating that it is unstable, whereas plagioclase may be completely crowded by sillimanite needles. Garnets (Fig.3) are subhedral and in apparent textural equilibrium with plagioclase. They display a chemical zoning: the core is grossular-poor ( $\text{CaO} \leq 2 \text{ wt } \%$ ) and biotite and sillimanite inclusions suggest for their metamorphic origin whereas the rim is CaO enriched (up to 5.5 wt%). The rim tends to crosscut the oscillatory zoning of the core, suggesting a partial resorption of this latter. Accessory ilmenite, apatite and zircon complete the gneissic assemblage, together with subhedral crystals of monazite up to 300  $\mu\text{m}$  in size.



**Figure 2:** (a) pictures and schemes of the thin section of the dark peraluminous xenolith enclosed in the andesitic lava. Dashed square corresponds to the photomicrograph of the xenolith shown in (b). Abbreviations according Kretz (1983).



The width of the external magmatic corona varies from a thin overgrowth - characterized by the development of euhedral faces of plagioclase against the groundmass - to an accumulation of interlocked euhedral plagioclase (An<sub>65-80</sub>) with interstitial pools of mesostasis. Euhedral crystals of brown hornblende are commonly associated with the plagioclase of this outer rim, and some orthopyroxene (Mg\* 49.5-53, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> up to 5 wt %) may also be present. Few garnets also occur in the magmatic corona. They have the same zoned chemical composition than the garnet occurring in the gneissic part of the xenolith. Summing up, size and shape of the minerals demonstrate that the corona is magmatic and that the internal gneissic part of the enclave acted as a nucleus for crystal growth.



**Figure 3:** (a) *Ca and Mn-maps and scheme of garnet located in the magmatic corona. The metamorphic core is partially resorbed and surrounded by a Ca and Mn- richer magmatic rim.*

### 3.2.2. Origin and significance of the enclaves

Bulk-rock analysis of the sample SK8-9 is given in Table S1. It is characterized by a low SiO<sub>2</sub> content (41.1 wt%) in combination with a high content in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (26.9 wt%). These chemical characteristics are consistent with a restitic origin after extraction of a melt of rhyolitic composition from a metasedimentary parent rock. The current mineralogy suggests that melting was inhibited by quartz exhaustion, leading to the residual assemblage plagioclase + biotite. Interestingly, no melt inclusion is present in any mineral of the core of



the xenolite, and no film of glass, either fresh or devitrified, was found along the grain boundaries. This observation suggests that either melting predates the enclavement and that the fragments of rocks incorporated in the andesitic magma were already restites, or that melting occurs during the xenolite/lava interaction. Following the first hypothesis, these melt-depleted crustal rocks may either result from local partial melting of the lower crust in the immediate vicinity of deep-seated basaltic intrusions at a preliminary stage of the Neogene volcanic event, or represent witnesses of an older migmatitic complex of regional extension, related to a previous orogeny (Variscan or older).

### *3.2.3. Thermometamorphism : PT conditions and mineralogical evidence*

Using the equilibrium edenite + albite = richterite + anorthite, specifically designed for silica-undersaturated rocks (Holland and Blundy, 1994), temperatures calculated for the hornblende-plagioclase association of the outer rim at a fixed pressure of 10 kb are in the range 950-980°C. As the thermometer is almost pressure-independant, these values although high seem significant. Garnet-bearing Al-rich enclaves should thus represent xenoliths collected in the middle-crust.

There is nevertheless little doubt that mineral equilibria in the core of the enclaves have been more or less reset during the heating episode. These effects have not been investigated in detail, except for monazite, and the most conspicuous imprint of the high-temperature event is found in garnet zoning. Whatever their localization in the enclaves – in the internal gneissic part or in the magmatic corona- garnets systematically exhibit an outer rim of the same composition than garnet megacrysts in the lava. As growth zones from core to rim record the progressive changes in PTX conditions of the crystallizing environment through time, this indicates that all these rims are contemporaneous and grew from the same medium. In this respect, the simplest hypothesis is that some andesitic melt infiltrated the

enclaves along grain boundaries and induced the dissolution-(re)precipitation of restitic garnet.

## **4. Analytical Methods**

### **4.1. EMP analyses**

Quantitative analyses and X-ray maps of monazite were carried out using a Cameca SX100 microprobe (LMV, Clermont-Ferrand). Operations conditions were for quantitative analyses 15 kV accelerating voltage and 40 nA beam current. Counting times were adjusted to the element concentrations and varied from 10s to 70s. X-ray lines, background offsets and standards used in this study are derived from the previous study of Montel et al. (1996) except for Pb: M $\beta$  line was preferred to overlapped M $\alpha$  line. Compositional images were performed at 15 kV and 200 nA with a focussed beam either in beam or stage scanning mode, depending on map dimensions. The selected X-ray lines were CaK $\alpha$ , YL $\alpha$ , LaL $\alpha$ , ThM $\alpha$  and UM $\beta$ .

### **4.2. Trace elements measurements by LA-ICP-MS.**

Trace elements (HREE, Sr, Eu) analyses were carried out with LA-ICP-MS at the Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand. The monazite Moacyr (Seydoux-Guillaume et al., 2002; Gasquet et al. 2010) was used for external calibration to avoid chemical fractionation observed with NIST610 for U and Pb. The trace elements compositions of Moacyr used as references values, were determined with LA-ICP-MS for REE and Th and with microprobe for U and Pb. Internal standard is La previously determined with EMP. The synthetic glass NIST610 and the Manangoutry Monazite (Paquette et Tiepolo, 2007), were used as secondary standards. Data reduction was carried out with the GLITTER<sup>®</sup> software package (Macquarie Research Ltd, 2001; van Achterbergh et al., 2001; Jackson et al., 2004).

### **4.3. LA-ICP-MS dating.**

U-Th-Pb geochronology for monazite was conducted by laser ablation inductively coupled plasma spectrometry (LA-ICPMS) at the Laboratoire Magmas et Volcans (LMV), Clermont-Ferrand (France). The analyses involved the ablation of minerals with a Resonetics Resolution M-50 powered by an ultra short pulse ATL Atlex Excimer laser system operating at a wavelength of 193 nm (detailed description in Müller et al., 2009). Spot diameters of 11  $\mu\text{m}$  associated with a 1 Hz repetition rates and a fluence of  $15\text{J}/\text{cm}^2$  were used. The ablated material was transported in helium and then mixed with nitrogen and argon before being injected into the plasma source of an Agilent 7500 cs ICP-MS equipped with a dual pumping system to enhance the sensitivity. The alignment of the instrument and mass calibration were performed before every analytical session using the NIST SRM 612 reference glass by inspecting the  $^{238}\text{U}$  signal and by minimising the  $\text{ThO}^+/\text{Th}^+$  ratio to a value below 1%. The analytical method for isotope dating of monazite with laser ablation ICPMS is similar to that developed by Paquette and Tiepolo, (2007) and is based on the acquisition of the following isotopes  $^{204}(\text{Pb}+\text{Hg})$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{238}\text{U}$ . The occurrence of common Pb in the sample can be monitored by the evolution of the  $^{204}(\text{Pb}+\text{Hg})$  signal intensity, but no common Pb correction was applied owing to the large isobaric interference from Hg. The  $^{235}\text{U}$  signal is calculated from  $^{238}\text{U}$  on the basis of the ratio  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.88$  with the assumption that U ratio is the same in monazite and in the rock. Single analyses consisted of 30 seconds of background integration with the laser off followed by a minute integration with the laser firing and a 30 second delay to wash out the previous sample (approximately 10 seconds for six orders of magnitude) and prepare the next analysis. Data were corrected for U-Pb and Th-Pb fractionation occurring during laser sampling and for instrumental mass discrimination (mass bias) by standard bracketing with repeated measurements of the Moacyr monazite

(Cruz et al., 1996; Seydoux-Guillaume et al. 2002; Gasquet et al., 2010; Fletcher et al. 2010 –the French monazite”) standard. At the beginning and at the end of every run, repeated analyses of the Manangoutry monazite (Paquette and Tiepolo, 2007) standard, treated as unknowns, independently controlled the reproducibility and accuracy of the corrections. Data reduction was carried out with the GLITTER<sup>®</sup> software package (van Achterbergh et al., 2001). For each analysis, the time resolved signal of single isotopes and isotope ratios was monitored and carefully inspected to verify the presence of perturbations related to inclusions, fractures, mixing of different age domains, or common Pb. Calculated ratios were exported and Concordia ages and diagrams were generated using the Isoplot/Ex v. 2.49 software package by Ludwig (2001). The concentrations of U-Th-Pb were calibrated relative to the certified contents of the Moacyr monazite (Seydoux-Guillaume et al., 2004).

#### **4.4. NanoSIMS mapping.**

Chemical maps were produced with the Cameca NanoSIMS 50 at the Muséum National d'Histoire Naturelle (Paris, France) during two sessions of analyses.. Analyses were performed on 30 µm thick polished thin sections. Samples have been coated with about 10 µm of Au for the first session and of C for the second session. Using a focused primary beam (500 nm) of O, secondary <sup>89</sup>Y, <sup>139</sup>La, <sup>208</sup>Pb, <sup>232</sup>Th and <sup>238</sup>U ions were sputtered from a pre-sputtered samples surface and detected simultaneously (multi-collection-mode) by electron-multipliers at a mass –resolving power of ~5,000 and with a 14-pA intensity beam. At such mass resolution, isobaric interferences are negligible. For each analysis, a series of 20-30 line-scans are performed. NanoSIMS results were processed using L'Image software (developed by L. Nittler, Carnegie Institution of Washington, Washington D.C.) in order to get <sup>89</sup>Y, <sup>139</sup>La, <sup>208</sup>Pb, <sup>232</sup>Th, <sup>238</sup>U maps and <sup>208</sup>Pb/<sup>232</sup>Th ratio maps.

## **5. Textural and compositional characteristics of the monazite**

Monazite is present in both parts of the xenolith: the internal gneissic part and the plagioclase corona. In the internal gneissic part, monazite grains (50 to 500  $\mu\text{m}$ ) are commonly associated with biotite, sillimanite and plagioclase (Fig.4a, b and c). Some monazites occur as independent grains or clusters associated with plagioclase (Fig.4d) and contain apatite inclusions (less than 15 $\mu\text{m}$  large, Fig.4e). In the magmatic corona, monazite is rare: only two grains, surrounded by apatite, were observed (Fig.4f).

Monazite has a relatively homogeneous composition in LREE, and Th (Fig.5, 6 and 7). In contrast, Y and Ca (Fig.5), Sr, Eu, and HREE contents (Fig.7) show strong variations within a single grain (Tab.1). Considering these variations, three chemical domains have been distinguished: M1, M2 and M3 (respectively in red, green and orange in the following schemes and diagrams) described below. Within a single grain, the distribution of these domains may define different patterns: (i) concentric zoning (Fig.5a et Fig.5b) with a core (M1), an internal rim (M2) and an external rim (M3), (ii) patchy zoning (Fig.5c) with only M2 and M3 domains, or (iii) no zoning (Fig.5d) only composed of the M1 domain and only observed in the magmatic corona.

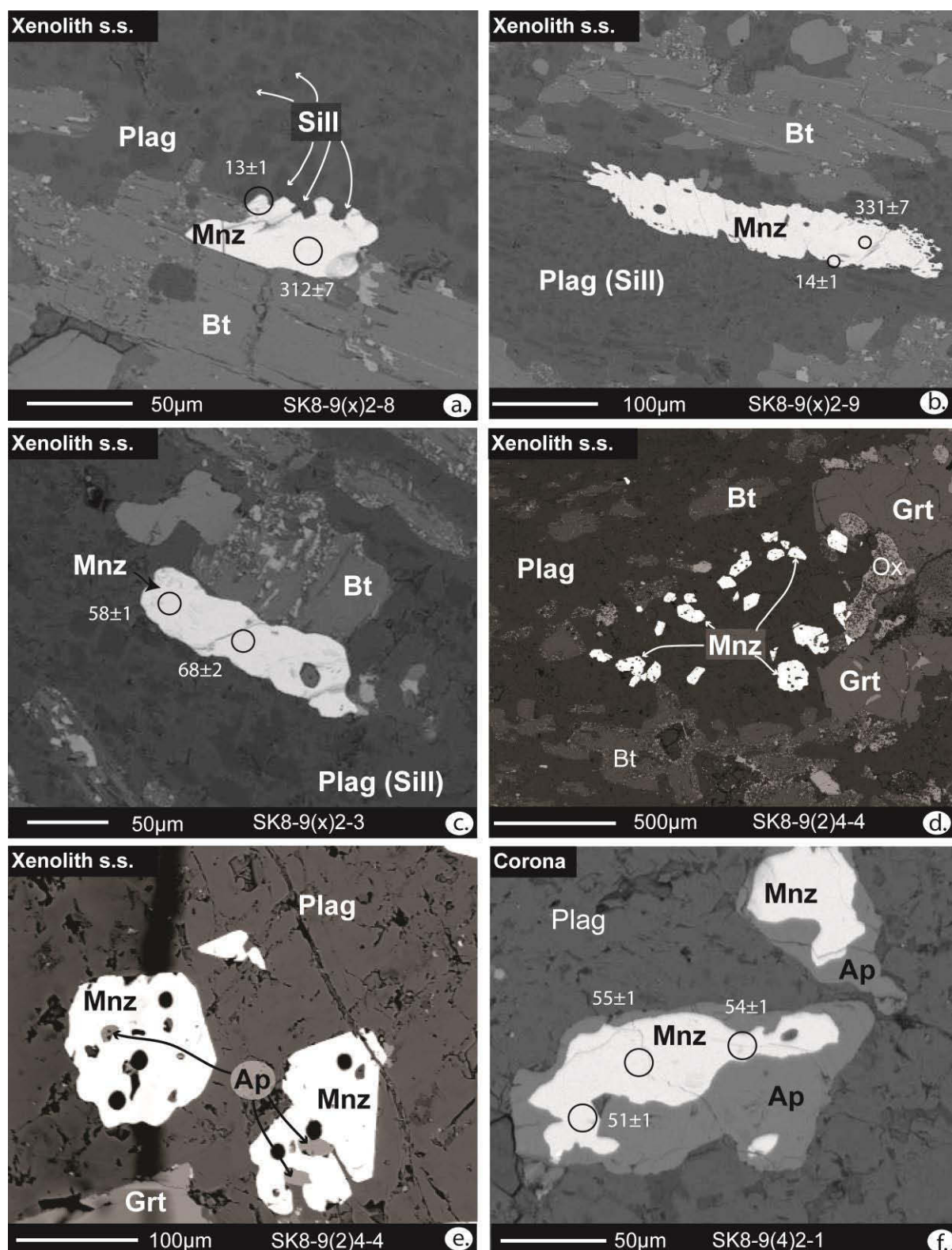
### **5.1. M1 domain**

The M1 domain occurs systematically in the core of monazites displaying a concentric zoning (Fig.5a) and constitutes the whole grain of monazite, surrounded by apatite in the magmatic corona (Fig.5d). The M1 domain (Tab.2 and Annexe 5-C) is characterized by a very low Lu/Sr ratio and a negative Eu anomaly ( $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}^*$ ) of  $\sim 0.30$  (Fig. 6a and b). The HREE content is highly variable from one grain to another but is homogeneous within a single grain (Fig.6a). The highest HREE contents are observed in the monazite surrounded by apatite in the magmatic corona.

NanoSIMS images in the M1 domain are shown in the monazite A, B and E (Fig.7a, b, d, e). This domain displays sharp boundaries with the other ones. La variations result from crystal growth (Fig.7a,e) and are not correlated with the other elements. In contrast, Th, U, Pb and Y are homogeneous.

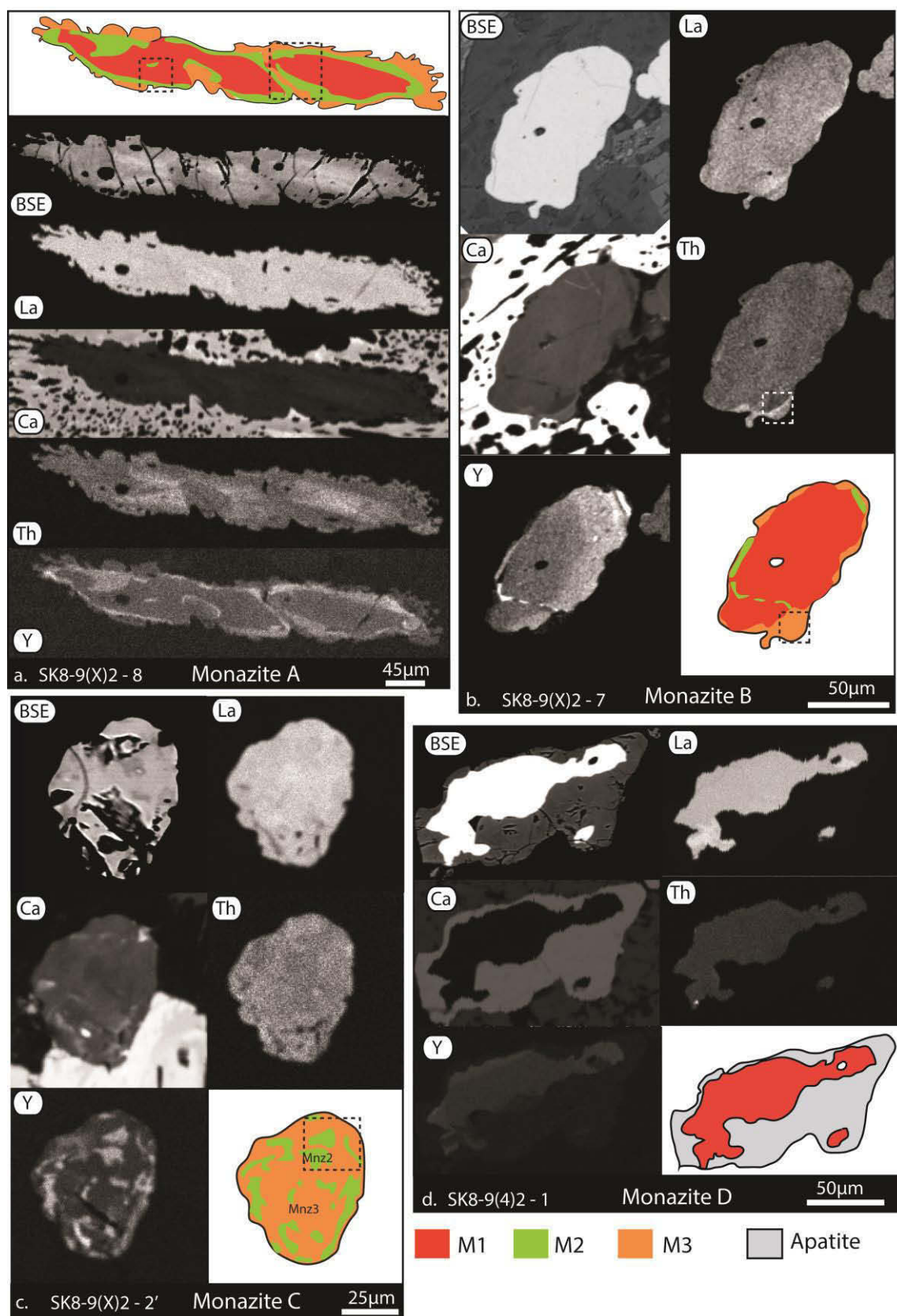
Sample	SK8-9(X)2	SK8-9(X)2	SK8-9(4)2	SK8-9(2)4	SK8-9(2)4	SK8-9(X)2	SK8-9(X)2	SK8-9(X)2	SK8-9(X)2
Location	xenolith ss.	xenolith ss.	corona	xenolith ss.	xenolith ss.	xenolith ss.	xenolith ss.	xenolith ss.	xenolith ss.
Domain	M1	M1	M1	M2	M2	M2	M3	M3	M3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29.25	28.13	29.56	29.81	29.40	30.16	29.06	30.90	28.30
CaO	1.26	1.27	1.59	0.72	0.57	1.32	1.48	1.58	1.89
SiO <sub>2</sub>	0.11	0.42	0.18	0.12	0.24	0.07	0.18	0.44	2.29
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.59	0.08	0.30	2.62	0.85	2.61	0.34	0.30	0.00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.71	14.47	16.79	14.32	15.72	14.43	14.71	14.12	13.41
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.17	27.06	29.90	27.87	29.71	27.22	28.95	28.20	26.60
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.94	3.33	3.17	3.14	3.06	2.98	3.16	3.21	3.23
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.56	12.00	10.99	11.68	11.89	10.93	12.04	11.81	11.53
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.08	2.04	1.43	1.69	1.82	1.61	1.57	1.74	1.15
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.32	1.36	1.07	1.56	1.50	1.65	0.93	1.01	0.40
PbO	0.01	0.14	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
ThO <sub>2</sub>	4.12	7.39	4.00	3.48	3.28	4.34	5.79	4.87	8.47
UO <sub>2</sub>	0.80	0.67	0.47	0.14	0.24	0.28	0.20	0.14	0.50
Total	96.82	98.24	99.40	97.07	98.18	97.53	98.32	98.23	97.75

**Table 1:** Representative electron microprobe analyses (wt.%) of M1, M2 and M3 domains of monazite grains from the magmatic corona and the gneissic part of the xenolith. For more data, see Annexe 5-C.



**Figure 4:** BSE images of monazite grains. Monazite located in the gneissic part of the xenolith is associated with biotite (a), (b), (c) and plagioclase (a), (b), (c). Some grains are grouped in clusters (d) and associated with tiny grains of apatite (e). Monazite located in the magmatic corona is surrounded by apatite (f). Circles show the location of LA-ICP-MS pits (11 µm) and their corresponding  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages in Ma (2σ error).





**Figure 5:** BSE, La, Ca, Th, Y maps of monazite grains. Drawn patterns allow to the distinction between M1 (red) , M2 (green) and M3 (orange) domains. Apatite is in grey. For more maps, see Annexe 5-E.



Sample	M1	M1	M1	M2	M2	M2	M3	M3	M3
Location	xenolith ss.	xenolith ss.	xenolith ss. li	xenolith ss.	xenolith ss.	xenolith ss. ii	xenolith ss.	xenolith ss.	xenolith ss.
Domain	SK8-9(4)2	SK8-9(4)2	SK8-9(2)4	SK8-9(2)4	SK8-9(2)4	SK8-9(2)4	SK8-9(2)4	SK8-9(2)4	SK8-9(2)4
Sr	204	512	766	83	46	73	93	42	623
Y	4248	430	1505	7164	9375	8311	1850	4049	2136
La	125345	128755	124492	134724	130461	119376	126197	134724	119376
Ce	223612	224066	220910	257169	234294	219514	235804	235958	222836
Pr	25200	25256	24907	27985	26091	24305	26642	25502	24743
Nd	97852	98369	95106	110831	99418	93792	100677	97124	93794
Sm	17674	15851	16531	19604	16316	15543	15118	14932	15181
Eu	2172	2093	2297	753	379	558	552	270	543
Gd	13350	7681	10165	14444	12179	10591	6900	9968	9255
Tb	1153	297	609	1161	1133	962	417	743	570
Dy	2708	342	1154	3201	3829	3326	975	2154	1296
Ho	173	16	65	309	440	377	80	202	103
Er	138	22	51	360	543	557	101	200	109
Tm	6	1	2	20	31	44	6	9	6
Yb	17	6	7	66	93	173	22	25	20
Lu	1	1	1	5	8	16	2	2	1
Pb	109	124	607	26	20	28	30	20	32
Th	37835	38145	35408	40567	27270	39065	40804	29100	35315
U	10960	9507	9469	3957	2738	3030	6513	1756	2231
Eu <sub>N</sub> /Eu*	0.28	0.33	0.34	0.07	0.05	0.09	0.09	0.04	0.09

**Table 2:** LA-ICP-MS trace elements measurements in the M1, M2 and M3 domains of monazite grains from the gneissic part of the xenolith. The external standard is Moacyr, and the internal standard is La measured previously by electronic microprobe. For more data, see Annexe 5-D.

## 5.2. M2 domain

The M2 domain has the same chemical composition than the M1 one (Tab.1), except for Y which is strongly enriched and variable (0.9 to 2.6 wt.% in M2 vs 0.1 to 0.6 wt.% in M1). On the basis of the EMP Y-maps, the M2 domain occurs either as a narrow, internal rim surrounding the M1 domain (Fig.5a) or as patches in the M3 domain (Fig.5c). In the case of the monazite B (Fig.5b), the M2 rim is discontinuous and crosscuts the M1 domain, certainly along micro-fractures.

The M2 domain is also characterized by a higher HREE content than the M1 one (Tab.2, Fig.6a and b). In contrast, Sr and Eu are strongly depleted, the Eu anomaly being equals to 0.08. As a consequence, the M2 domain is characterized by a high Lu/Sr ratio and a

low negative Eu anomaly compared to the M1 domain (Fig. 6b).

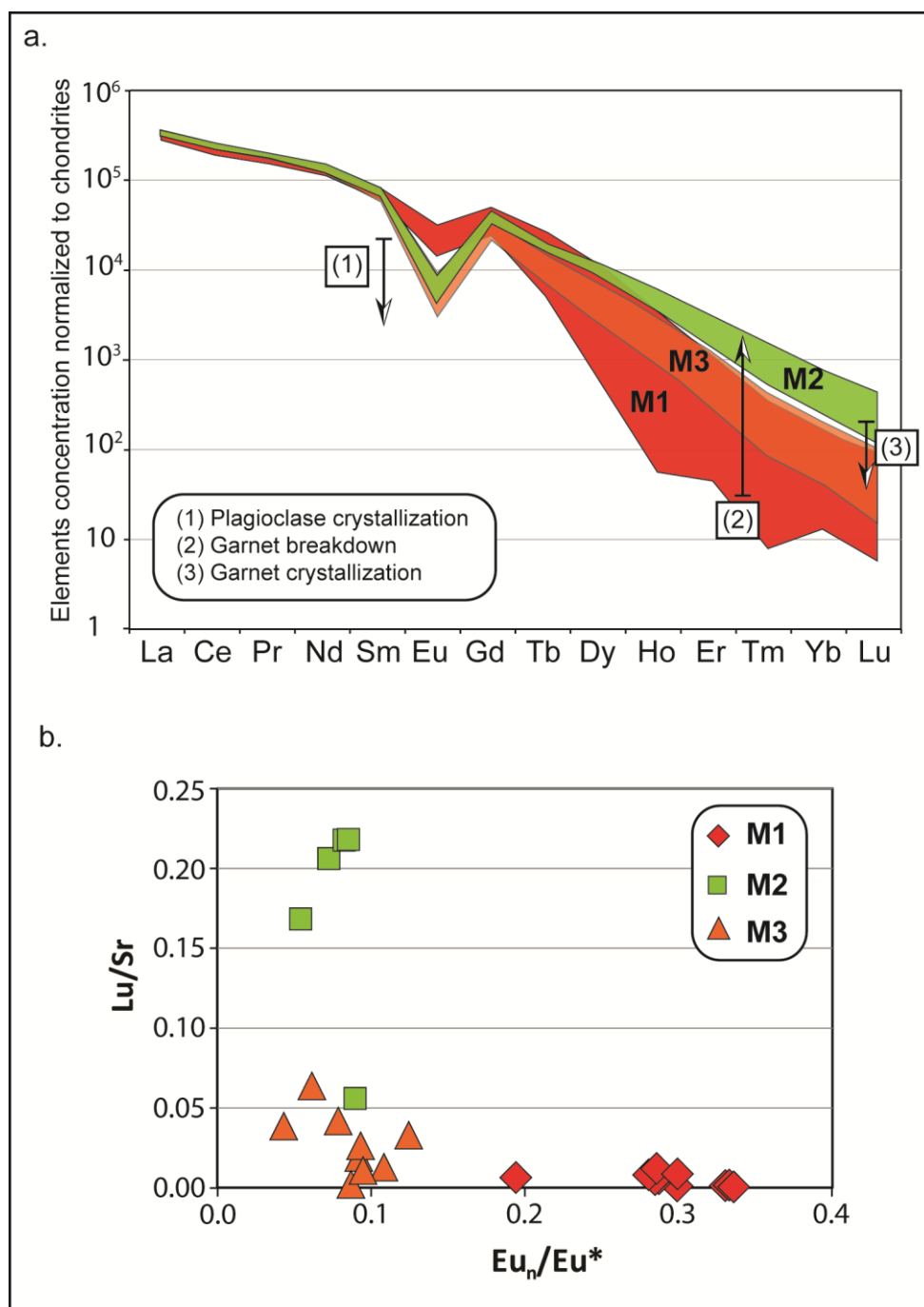
NanoSIMS images in the M2 domain are shown in Fig.7a, c, d, e. For the M2 domain, they allow to characterize chemical variations at small scale which were not identified by EMP analyses. Th content is similar (Fig.7a,d) or lower (Fig.7e) than in M1 domain. The M2 Y enrichment is often correlated to U enrichment relative to the M1 and/or M3 domains (Fig.7a, c and to a lesser extent: e). Finally, the M2 domain has a lower  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ratio than M1.

### **5.3. M3 domain**

The M3 domain is characterized by a strong Y decrease relative to the M2 domain. Compared to the M1 domain, the M3 Y content is slightly lower or similar (Table 1). According to the EMP Y-maps, the Y-poor M3 domains occur either as an external rim surrounding the M2 domain (Fig 5a), or as a discontinuous rim in contact with the M1 domain in the case of concentric zoning (Fig.5b), or as a large zone containing the M2 domain in the case of patchy zoning (Fig.5c). According to chemical analyses, Ca content (0.9 wt.%) is similar in the three M1, M2 and M3 domains. However, EMP Ca-maps show that Ca is punctually enriched in some M3 domains (Fig.5b and c, Tab.1). In the case of the monazite B (Fig.5b) the Ca increase is correlated with Th enrichment, according to the brabantite substitution. The M3 domain has a lower HREE content than the M2 domain and similar to the maximum contents of the M1 domain (Tab.2). Sr and Eu contents as well as the negative Eu anomaly are the same than in the M2 domain (except one analysis which provides a very high Sr content; Fig. 6b). Thus, the M3 domain displays a low Lu/Sr ratio and a low negative Eu anomaly (Fig. 6b).

NanoSIMS images in the M3 domain are shown in Fig.7 a, b, d, e. Variations of the Y content confirms the variations evidences by EMP chemical analyses. Within a single grain,

the Y content is nearly homogeneous (Fig.7a,d,e). U content is positively correlated to the Y content and Th content is similar in M3 and M2 domains. One zone is an exception in monazite B: M3 domain is strongly depleted in Y and Th and U enriched (Fig.7b).  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  is homogeneous in the M3 domain and similar to that of the M2 domain.

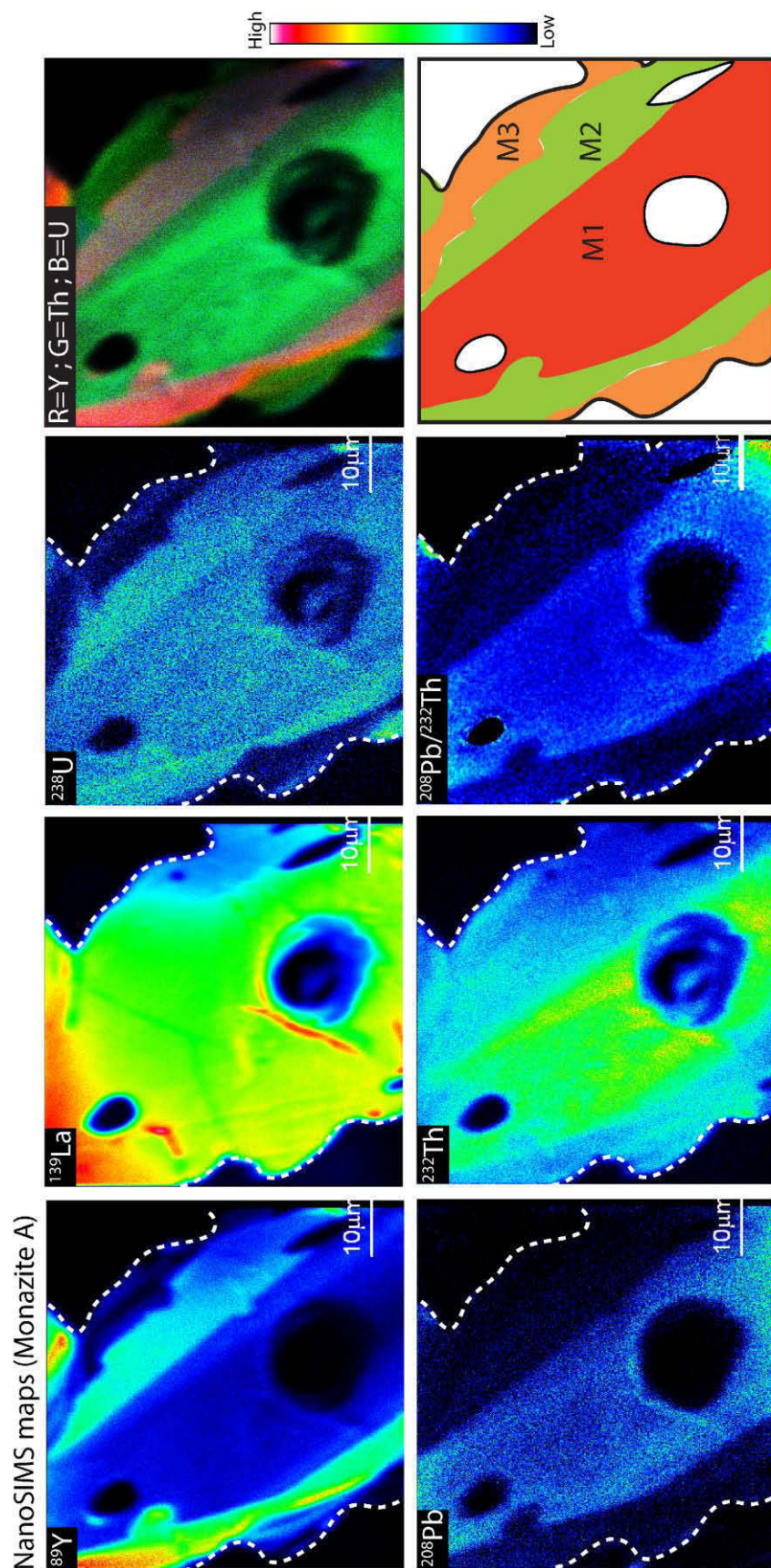


**Figure 6:** *a.* Trace elements patterns of M1 (red), M2 (green) and M3 (orange) monazite domains. *b.* Lu/Sr vs  $\text{Eu}_n/\text{Eu}^*$  diagrams

To sum up, a single monazite grain may contain up to three domains:

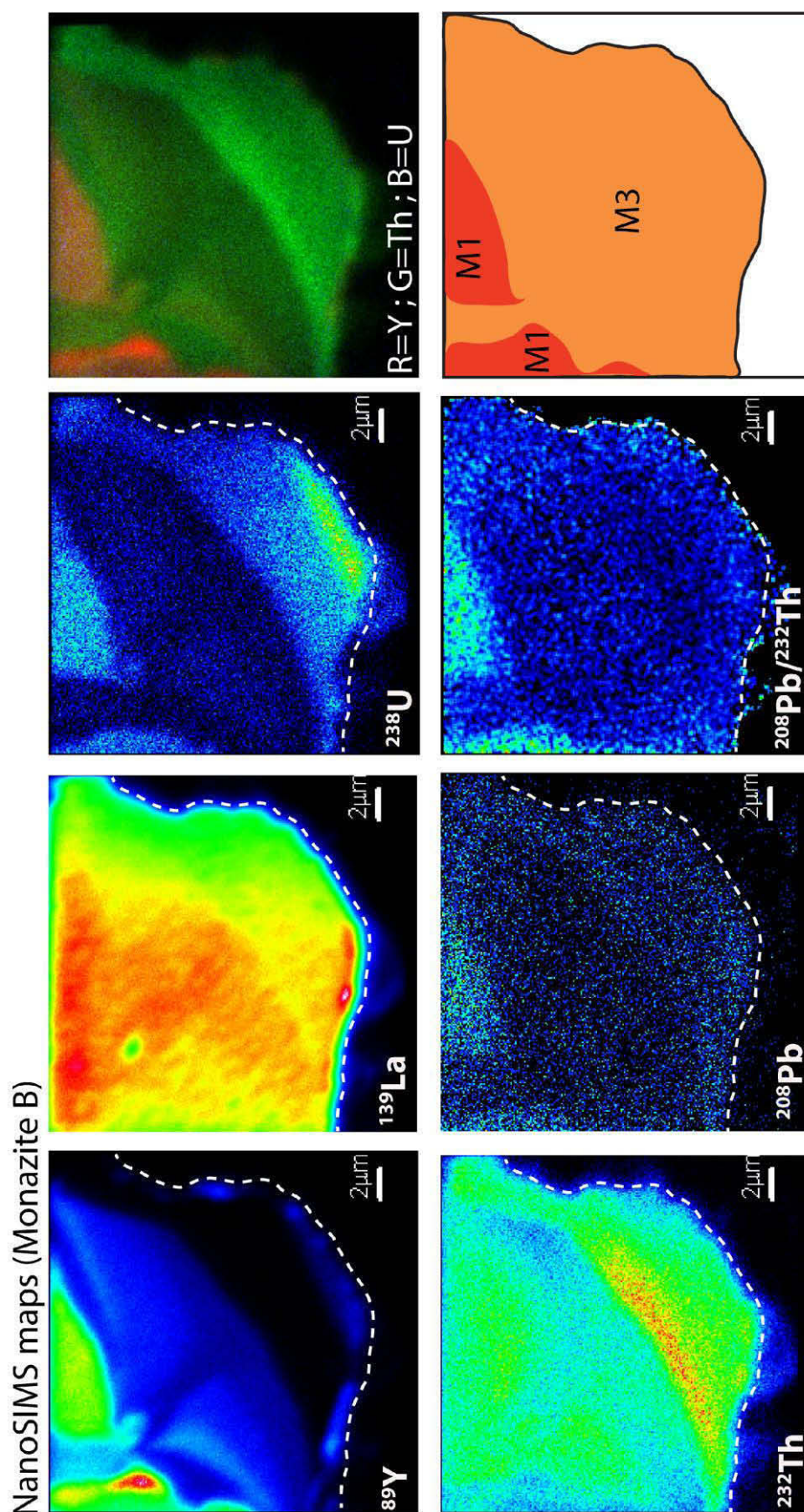
- M1 is Y-, HREE- poor and has a low negative Eu anomaly and high Sr content
- M2 is Y-, HREE- rich and has a high negative Eu anomaly and low Sr content
- M3 is Y-, HREE- poor, displays a high negative Eu anomaly and low Sr content. They may be Ca-enriched.

In these domains, Th, U and La show slight variations which were only identified by NanoSIMS. U composition is strongly correlated to Y, but not to Th. La variations are totally independent of the other elements, and usually correspond to crystal growth.



**Figure 7a:** NanoSIMS images ( $^{89}\text{Y}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ) RGB maps and drawn patterns of monazite A (M1 domain in red, M2 domain in green, M3 domain in orange).





**Figure 7b:** NanoSIMS images ( $^{89}\text{Y}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ) RGB maps and drawn patterns of monazite B (M1 domain in red, M2 domain in green, M3 domain in orange).

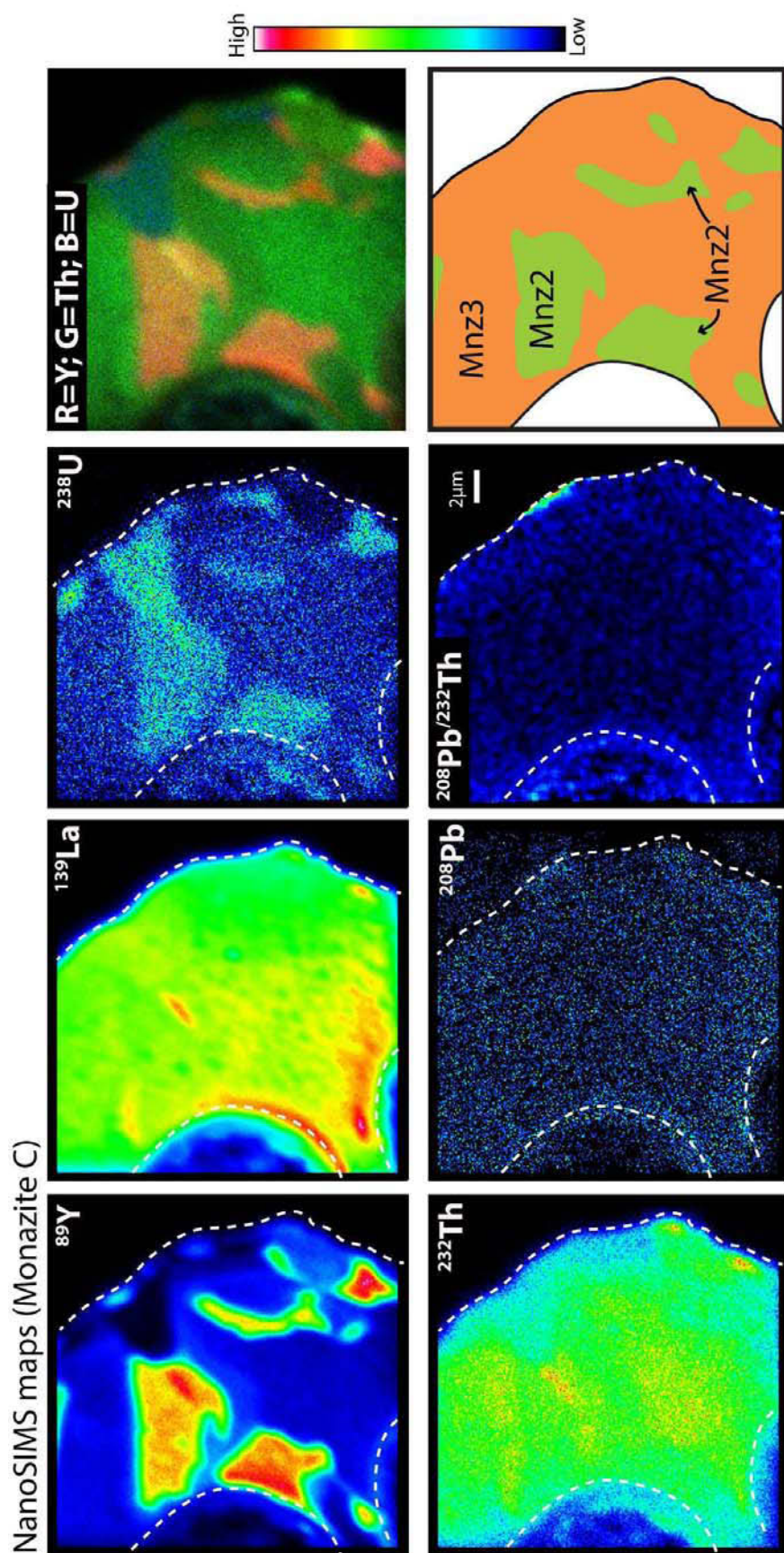
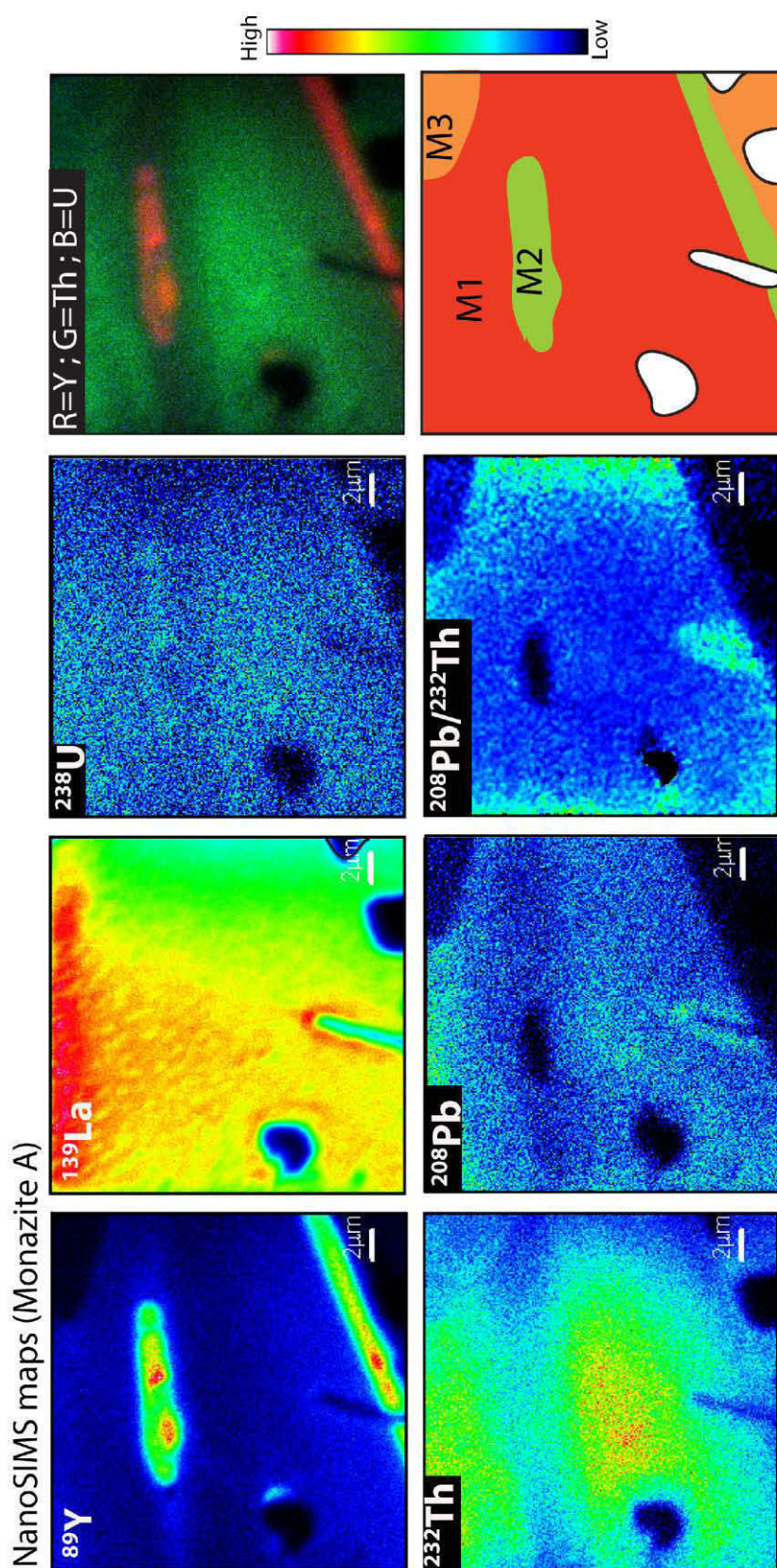


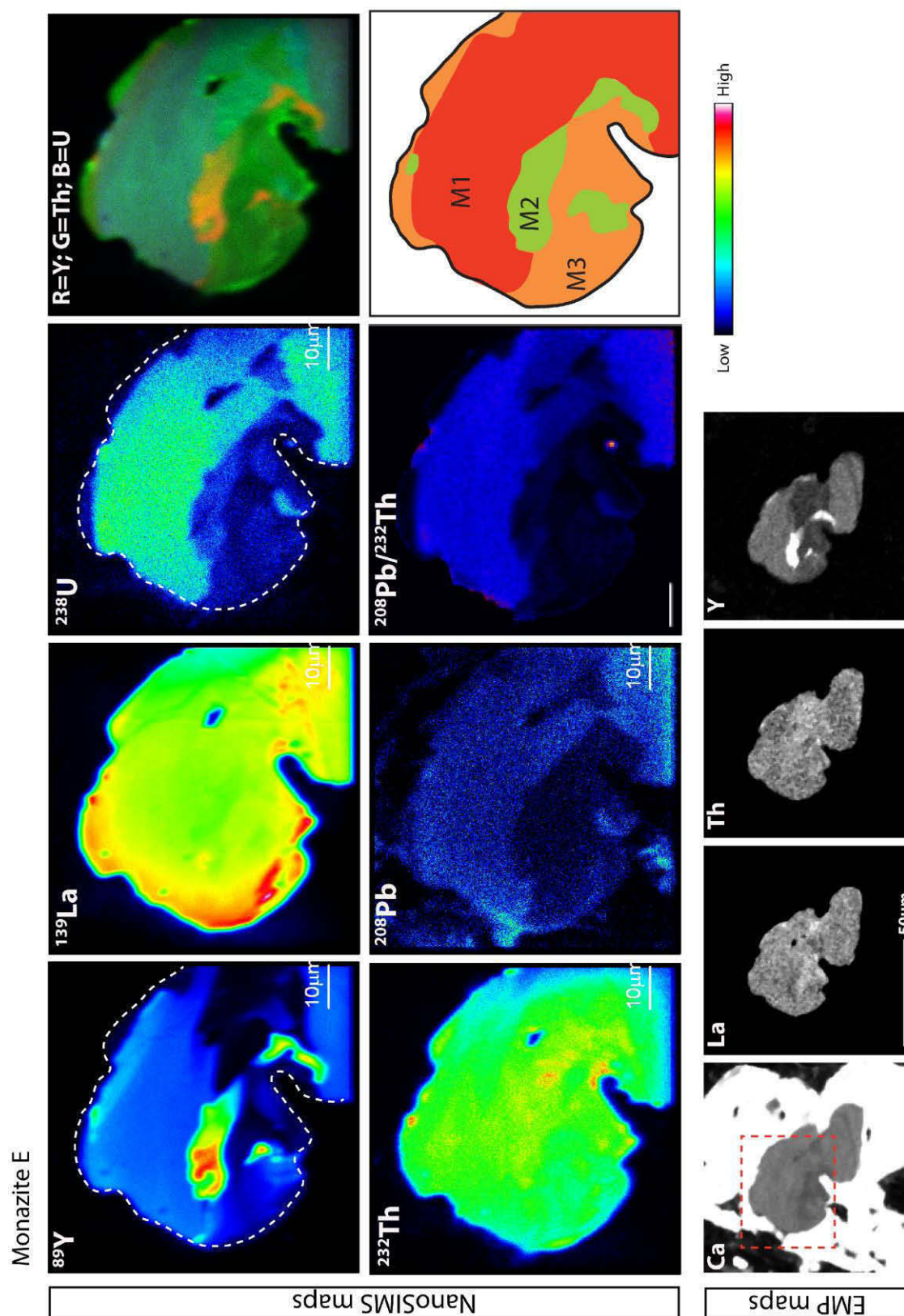
Figure 7c: NanoSIMS images ( $^{89}\text{Y}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ) RGB maps and drawn patterns of monazite C (M1 domain in red, M2 domain in green, M3 domain in orange).





**Figure 7d:** NanoSIMS images ( $^{89}\text{Y}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ) RGB maps and drawn patterns of monazite A (M1 domain in red, M2 domain in green, M3 domain in orange).





**Figure 7e:** NanoSIMS images ( $^{89}\text{Y}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ) RGB maps and drawn patterns of monazite E (M1 domain in red, M2 domain in green, M3 domain in orange).

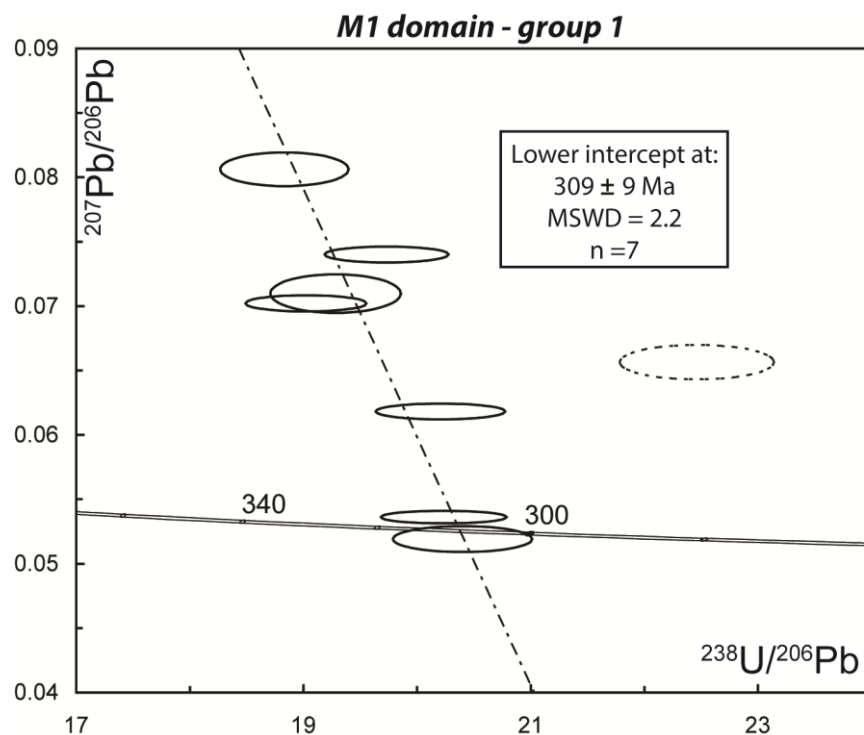
## **6. U-Th-Pb dating**

In situ-dating by LA-ICP-MS was performed in thin section (see electronic supplementary material for the analytical methods) in the three monazite domains previously described.

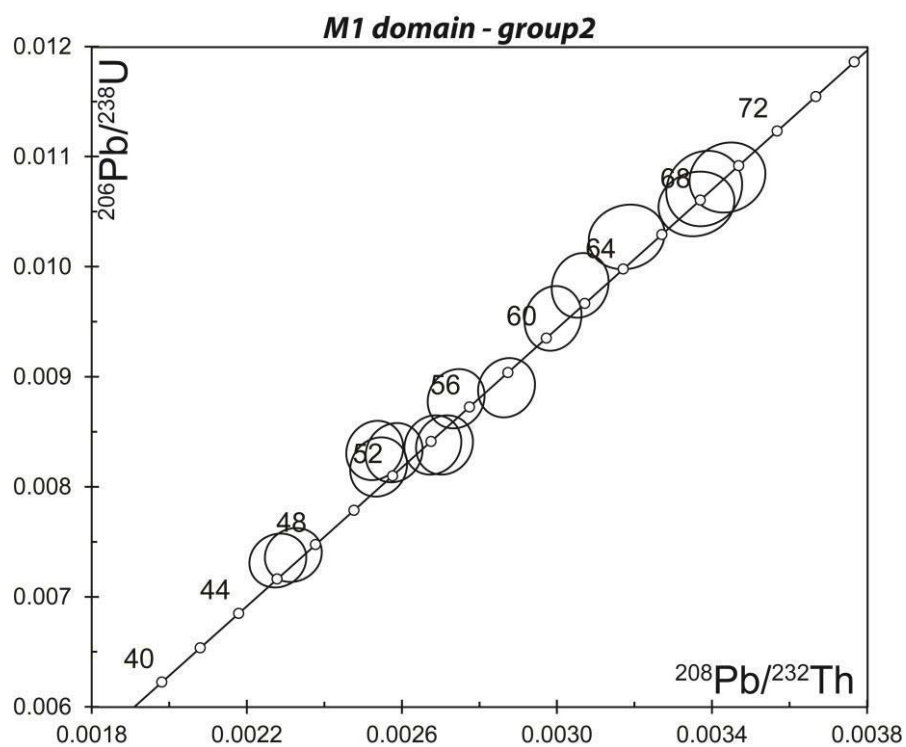
Twenty-three analyses were performed in the M1 domain. Seven analyses define a discordia line in the Tera-Wasserburg diagram with a lower intercept age at  $309 \pm 9$  Ma (MSWD = 2.2) (M1 domain, group 1 in Fig.8). Fifteen analyses provide concordant and scattered  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ages from 43 to 70 Ma (M1 domain, group 2 in Fig.9).

Thirty five analyses were performed in the M3 domains of eleven monazite grains (Fig.9, Annexe 5-F). The  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ages range from  $12.4 \pm 0.5$  to  $14.5 \pm 0.5$  Ma, whereas the  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages range from  $12.8 \pm 0.3$  to  $13.9 \pm 0.3$  Ma. Although common lead contamination, analyses define a linear trend, in a Tera-Wasserburg diagram (Fig.10), which intercepts the Concordia curve at  $13.5 \pm 0.3$  Ma (MSWD = 5).

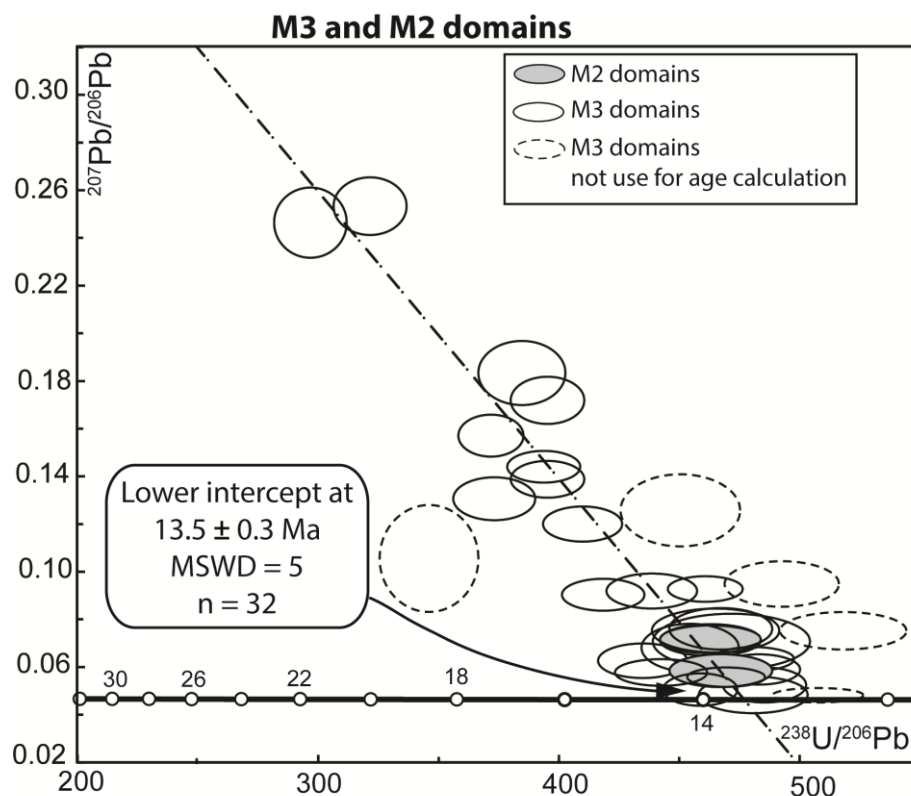
Because M2 is currently a narrow rim smaller than the spot size of the LA-ICP-MS, we did not measure the exact ages of this domain but mixing age with M3 and M1 domains. That's why they range from 13 to 50 Ma and are not all significant. Only two analyses are located in the trend defined by M3 domain (Fig.10).



**Figure 8:** Tera-Wasserburg diagram of the oldest M1 monazite. The age calculation was realized with the analyses shown by empty ellipses.



**Figure 9:**  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  vs  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  diagram where are plotted the age of the youngest M1 monazite.



**Figure 10:** Tera- Wasserburg diagram of the M3 domains in monazite. Ages calculated with undashed ellipses only.

## 7. Discussion

### 7.1 Ages significance

LA-ICP-MS dating provides an age at  $13.5 \pm 0.3$  Ma for the M2 and M3 domains.  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  maps carried out with NanoSIMS confirm that the M2 and the M3 domains have a similar  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ratio and consequently the same age of  $13.5 \pm 0.3$  Ma. This age is the same than the age of  $13.3 \pm 0.2$  Ma determined on zircons shielded in garnets from the same andesite (Bouloton and Paquette, 2014). Thus, M2 and M3 domains have undoubtedly recorded the age of xenolite enclosing.

In the M1 domain, two age groups have been observed: a first one at  $309 \pm 9$  Ma (U-Pb age) and a second one between 43 and 70 Ma. The first age is already reported in the western Carpathian and is interpreted as the age of emplacement of Variscan granites (305-

335 Ma in Maluski et al., 1993). M1 monazite dated at  $309 \pm 9$  Ma is thus certainly related to this crustal-scale melting event. In this context we could consider that the restitic appearance of the xenolite results from melting during this regional event and is anterior to xenolite enclavement.

In contrast, the age group ranging from 43 to 70 Ma is more difficult to interpret. These ages are observed in the rim and the core of M1 domain. On the one hand, these ages could be interpreted as mixing ages between M1 core and the youngest M2/M3 domains. However, these age are often observed in grains which are homogeneous in age, i.e. which do not display ~13 Ma ages or ~309 Ma age. In this context, mixing seems unlikely. On the other hand, it could be assumed that, despite the age spreading, the measured ages are significant and correspond to a long-term event affecting the crustal metapelite between 70 and 40 Ma. In the studied area, such event is poorly documented; only Maluski et al. (1993) report a  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  ages at circa 65Ma in deformed granite; this age is interpreted as the result of mylonitisation during stacking, thrusting then exhumation of different units during Alpine tectonothermal events. These low temperature and long-term processes are usually associated with fluid circulation, and can be easily recorded by monazite (Bosse et al., 2009; Kelly et al., 2012). Nevertheless, no chemical, textural or petrologic evidences in our sample provide a link between the 40-70 Ma age and this regional tectonothermal event. Thus, an accurate geological interpretation is unlikely.

Anyway, the M1 monazite, whatever its age, crystallized before xenolite/lava interaction and could correspond to a precursor phase for the M2 and M3 domains crystallisation.

## **7.2 Monazite chemical behaviour during xenolith enclosing**

### *7.2.1. Elements transfers and mineralogic reactions*

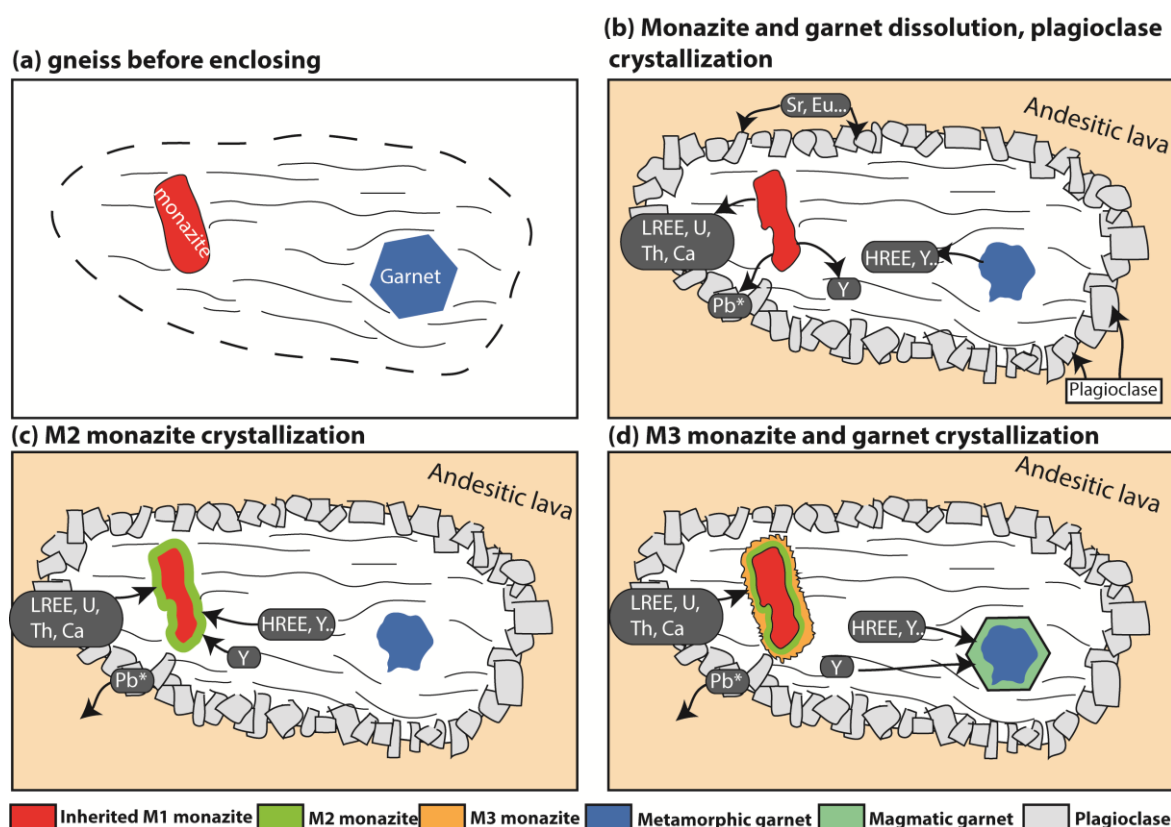
Three distinct and successive domains (M1, M2, M3 domains) are observed in the monazite. Their chemical composition reflects interaction with the other rock-forming phases, and allows to determine which petrological events the monazite recorded (Fig.11).

The slight negative Eu\* anomaly and the low HREE content of the M1 domain suggest monazite crystallization in presence of plagioclase and garnet (Pyle and Spear, 2003).

The M2 domain (Fig.11b-c) is characterized by a strong Y enrichment and significant variations of the trace element content compared to the M1 domain: HREE are enriched whereas Sr and Eu are depleted. Moreover, U content tends to increase in correlation with the Y content. The Y and HREE enrichment cannot be explained by the dissolution of the M1 monazite and requires an external source. According to the mineralogical composition of the rock, garnet is the best candidate to provide Y and HREE (Pyle and Spear, 2003, Rubatto et al., 2013). The presence of a resorbed boundary between the metamorphic and magmatic domains in garnet confirms that garnet has been partially dissolved and released chemical elements such as Y and HREE during the xenolite/lava interaction. The low Sr-content and the strong negative Eu\* suggests that the M2 growth occurred during plagioclase crystallization (Rubatto et al. 2013) in agreement with the presence of the plagioclase-bearing magmatic corona. In fact, M2 domain records the beginning of crystallization of the external magmatic corona and the partial resorption of the metamorphic garnet. It permits to recognize the initial stage of xenolite enclosing the andesitic lava at 13.5 Ma (Fig.11b-c).

The crystallisation of the M3 domain (Fig.11d) is characterized by a decrease of the Y and HREE content. This suggests that unlike M2, the M3 domain has crystallized during the magmatic garnet growth: indeed Y and HREE tend to be preferentially incorporated into

garnet than in monazite when these two phases crystallize simultaneously (Spear and Pyle, 2000; Pyle and Spear, 2003; Fig.11d). As for the M2 domain, the low Sr content and the high negative Eu\* suggest that the M3 growth is contemporaneous with the crystallization of some plagioclase during the external magmatic corona crystallization. M3 domain is also locally Ca-rich and associated with apatite. An external source is thus necessary to induce the crystallisation of these Ca-rich minerals. The andesitic lava containing up to 5.5 wt.% of CaO, appears as a potential source for this Ca contribution. In summary M3 domains record the crystallization of the magmatic garnet in presence of external magmatic corona, which corresponds to the second step of thermo-metamorphism during xenolite enclosing at c.a. 13 Ma.



**Figure 11-** Schematic summary of the element transfers between monazite, garnet and plagioclase during peraluminous xenolith/andesitic lava interaction. (a) The peraluminous rock, before incorporation in the andesitic lava, contains the inherited M1 monazite at  $309 \pm 9$  Ma. (b) At 13 Ma, the peraluminous rock is enclosed in a andesitic lava. Plagioclase-bearing magmatic corona crystallizes around the xenolith. M1

*monazite and metamorphic garnet resorption release chemical elements. Sr and Eu are preferentially reincorporated in plagioclase. (c) M2 domains crystallize from the chemical elements released by M1 and from the Y and HREE released during metamorphic garnet resorption. Because Sr and Eu are preferentially incorporated in plagioclase, M2 domains are depleted in these elements relative to M1 monazite. (d) M3 domains and magmatic garnet crystallize. Y and HREE are preferentially incorporated in garnet rather than in monazite. M3 domains are Y and HREE depleted relative to M2 domains.*

### 7.2.2 Dissolution/precipitation processes

Putnis (2002) and Putnis et al. (2009) propose that minerals chemical variations result from fluid-assisted dissolution-precipitation enhancing the partial or almost totally replacement of a precursor phase by an altered composition of the same phase or an entirely new phase. In our samples, few grains of M1 monazite are replaced by secondary apatite, while most of them are partially dissolved and surrounded by newly formed Y-rich M2 domains. Same features have been already described by Förster (2001), Broska et al. (2005) and Hetherington and Harlov (2008) and are interpreted as fluid-assisted dissolution-precipitation processes in the monazite. This suggests that the simultaneous crystallisation of M2 domains and apatite occurred at the expense of M1 during fluid-monazite interactions. Same arguments can be followed for the M3 growth at the expense of M2. Zoning patterns provide evidences of M2 domains dissolution followed by M3 precipitation: small M2 domains enclosed in M3 domains (Fig.5c), rim of M2 domains cross-cut by M3 domains (Fig.5b). This means that crystallisation of both M2 and M3 domains results from successive dissolution-precipitation processes.

### 7.2.3. Which fluid or liquid triggered these processes?

Variations of the Y, HREE, Ca and Eu content in the different generations of monazite imply their transport by a fluid or liquid. In most studies, the vector involved in this process is



an aqueous fluid: metamorphic crustal (e.g. Bosse et al., 2009; Tartèse et al., 2011;), meteoric (e.g. Nasraoui et al., 2000), or deuteritic, i.e. released during the crystallization of magmatic rocks (e.g. Braun et al., 1998; Harlov et Hetherington, 2010; Didier et al., 2013). Aqueous fluids may have different chemical composition (alkaline fluid, F-bearing fluid: Hetherington et al., 2008, 2010; Williams et al., 2011; Poitrasson et al., 1996; Foster et al., 2000; Seydoux-Guillaume et al., 2002; Didier et al., 2013) and interact at various temperatures (Townsend et al., 2001; Seydoux-Guillaume et al., 2012; Kelly et al., 2012). In our samples, the monazite dissolution-precipitation occurs under minimum temperature - pressure conditions of 900-950°C and 0.8 GPa. In such conditions, the existence of any aqueous vapor-phase is precluded and the only possible vector for elements transfers is an H<sub>2</sub>O-undersaturated melt.

Putnis et al. (2009) confirms that dissolution-precipitation can also result from interactions with a melt. Numerous studies have shown that monazite solubility is dependant of the melt composition and of its H<sub>2</sub>O content (Rapp and Watson, 1986; Ellison and Hess, 1988; Spear and Pyle, 2000). Monazite solubility is greater in peralkaline melts than in meta or peraluminous melts, and increases with the melt H<sub>2</sub>O-content and Ca content (Berger et al., 2009). In our samples, the calco-alkaline lava (up to 5.5 wt.% of CaO) could induce monazite dissolution-precipitation during the interaction with the xenolite. In the studied sample, the presence of small grains of apatite associated with 13 Ma monazite (Fig.4e) and Ca- increase in M3 domains (Fig.5c,b) suggest that dissolution-precipitation was indeed initiated by the melt. Moreover, the presence of melt in the core of the xenolite is confirmed by the growth of magmatic garnet.

More specifically, the monazites located in the external magmatic corona are only composed of M1 domains and are surrounded by apatite without any M2 and/or M3 overgrowths. This suggests that Ca activity was high enough in the invading fluid to allow the

crystallization of Ca-bearing phosphate such as apatite or allanite rather than monazite (Broska et al., 2005). This is possible due to the proximity of the external magmatic corona with the host lava.

### **7.3. Contribution of the NanoSIMS imaging to a better understanding of the monazite zonations.**

The oxygen beam used to perform isotope mapping ( $^{89}\text{Y}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{238}\text{U}$ ) with the NanoSIMS is 500 nm-large. This provides a significant information gain relative to the EMP, which produces elementary maps with a beam size twice as large. This high spatial resolution allows to evidence chemically and isotopically distinct domains that were not easily distinguishable by X-ray maps. For example it was possible to evidence growth zonations for some elements such as La in monazites B and C and Y in monazite B (Fig.7bc), or small U, Th or Pb-rich domains which were not visible on X-ray maps (monazites C and D in Fig. 7cd). It was thus possible to discuss the correlations between the different analyzed elements and their distribution at small scale. NanoSIMS also allows providing  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ratios images which are very useful regarding the geochronological aspects in the monazite and can be directly linked to the chemical domains. In our samples the U-Th-Pb dating of the M2 narrow rims, smaller than the LA-ICP-MS spot size, was not possible. Based on the  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ratios images obtained with the NanoSIMS we have shown that the M2 domain has the same age as the M3 domain even if it displays different chemical composition. Considering the preliminary results presented here, NanoSIMS appears as a well suited tool for monazite imaging at <500 nm scale.

## **8. Conclusions**

Monazites from a metapelitic xenolith enclosed in a ~13 Ma andesitic lava have been studied. The xenolith/lava interaction is characterized by the growth of a plagioclase-bearing magmatic corona surrounding the xenolith and the overgrowth of magmatic garnet on partially resorbed metamorphic garnet. LA-ICP-MS trace elements measurements and U-Th-Pb dating evidenced variations of the HREE, Y and Eu content in different generations of monazite correlated to the breakdown and/or growth of garnet and plagioclase. Three domains are thus distinguished:

- the first corresponds to the core of the monazite grains at  $308 \pm 9$  Ma inherited from the peraluminous xenolith with low Y, HREE content and negative Eu anomaly;
- the second has grown during the first step of the xenolith/lava interaction that is the plagioclase magmatic corona crystallization (high Eu anomaly) and the metamorphic garnet resorption (low HREE and Y);
- the third domain dated at  $13.2 \pm 0.2$  Ma, the age of the andesitic lava, crystallizes in the presence of the plagioclase corona and during the magmatic garnet crystallization (low Y, HREE, high Eu anomaly). Because of the narrow size of the second domains (few  $\mu\text{m}$ ), it was difficult to date them precisely.

Elementary NanoSIMS images allow to distinguish isotopically and chemically distinct domains that were not distinguishable on X-ray maps.  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ratio maps offer the possibilities to directly correlate the different age domains with the measured LA-ICP-MS  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages. This work demonstrates the importance of the trace elements study and the necessity to use tools such as NanoSIMS with a very high spatial resolution for a better reconstruction of the petrological history of monazite.

## References

- Appel, K., Appel, P., Martinez-Criado, G., Mocek, B., Möller, A., 2010. Elemental nano-imaging of monazite and zircon using SR XRF. *Acta Mineral.Petrogr. Abstr. Series* 2010, 6, 674.
- Andersen, J.G., Doraiswamy, L.K., and Larson, M.A., 1998a. Microphase-assisted “autocatalysis” in a solid-liquid reaction with a precipitating product—I.Theory. *Chemical Engineering Science*, 53, 2451–2458.
- Andersen, J.G., Doraiswamy, L.K., and Larson, M.A., 1998b. Microphase-assisted “autocatalysis” in a solid-liquid reaction with a precipitating product—II. Experiment. *Chemical Engineering Science*, 53, 2459–2468.
- Bea, F., 1996. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths: implications or the chemistry of crustal melts. *J. Petrol.* 37, 521–552.
- Berger, a, Gnos, E., Janots, E., Fernandez, a, Giese, J., 2008. Formation and composition of rhabdophane, bastnäsite and hydrated thorium minerals during alteration: Implications for geochronology and low-temperature processes. *Chem. Geol.* 254, 238–248.
- Bingen, B., Demaiffe, D., Hertogen, J., 1996. Redistribution of rare earth elements, thorium, and uranium over accessory minerals in the course of amphibolite to granulite facies metamorphism: the role of apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1341–1354.
- Bosse, V., Boulvais, P., Gautier, P., Tiepolo, M., Ruffet, G., Devidal, J.L., Cherneva, Z., Gerdjikov, I., Paquette, J.L., 2009. Fluid-induced disturbance of the monazite Th – Pb chronometer : In situ dating and element mapping in pegmatites from the Rhodope (Greece, Bulgaria). *Chem. Geol.* 261, 286–302.
- Bouloton J. and Paquette J.L. , 2013. In situ U-Pb zircon geochronology of Neogen garnet-bearing lavas from Slovakia (Carpatho-Pannonian region, Central Europe). *Lithos*.
- Braun, I., Montel, J.-M., Nicollet, C., 1998. Electron microprobe dating of monazites from high-grade gneisses and pegmatites of the Kerala Khondalite Belt, southern India. *Chem. Geol.* 146, 65–85.
- Broska, I., Williams, C.T., Janák, M., Nagy, G., 2005. Alteration and breakdown of xenotime-(Y) and monazite-(Ce) in granitic rocks of the Western Carpathians, Slovakia. *Lithos* 82, 71–83.

- Cherniak, D.J., Watson, B.E., Grove, M., Harrison, T.M., 2004. Pb diffusion in monazite: a combined EBS/SIMS study. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 68, 829–840.
- Cruz MJ, Cunha JC, Merlet C, Sabate P (1996) Datas, ao pontual das monazitas da regio de Itambe, Bahia, atrave's da microsonda electro'nica. XXXIX Congresso Brasileiro de Geologia, pp 206–209.
- Didier, a., Bosse, V., Boulvais, P., Bouloton, J., Paquette, J.-L., Montel, J.-M., Devidal, J.-L., 2013. Disturbance versus preservation of U–Th–Pb ages in monazite during fluid–rock interaction: textural, chemical and isotopic in situ study in microgranites (Velay Dome, France). *Contrib. to Mineral. Petrol.* 165, 1051–1072.
- Ellison A.J.G., Hess P.C., 1988. Peraluminous and peralkaline effects upon “monazite” solubility in high-silica liquids. *EOS Trans. Am. Geophys. Union* 69: 498.
- Fletcher IR, McNaughton NJ, Davis WJ, Rasmussen B (2010) Matrix effects and calibration limitations in ion probe U-Pb and Th–Pb dating of monazite. *Chem Geol* 270:31–44.
- Förster, H.-J., 2001. Synchysite- ( Y ) ± synchysite- ( Ce ) solid solutions from Markersbach , Erzgebirge , Germany: REE and Th mobility during high-T alteration of highly fractionated aluminous A-type granites. *Mineral. Petrol.* 72, 259–280.
- Gardés, E., Jaoul, O., Montel, J.-M., Seydoux-Guillaume, A.-M., Wirth, R., 2006. Pb diffusion in monazite: An experimental study of interdiffusion. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2325–2336.
- Gasquet D, Bertrand JM, Paquette JL, Lehmann J, Ratzov G, De Ascenc, a'õ Guedes R, Tiepolo M, Boullier AM, Scaillet S, Nomade S (2010) Miocene to Messinian deformation and hydrothermalism in the Lauzie`re Massif (French Western Alps): new U–Th–Pb and Argon ages. *Bull Soc Ge'ol France* 181:227–24.
- Gill, J. B. ,1981. *Orogenic Andesites and Plate Tectonics*. Berlin: Springer
- Harangi, S., Downes, H., Thirlwall, M., Gmeling, K., 2007. Geochemistry, Petrogenesis and Geodynamic Relationships of Miocene Calc-alkaline Volcanic Rocks in the Western Carpathian Arc, Eastern Central Europe. *J. Petrol.* 48, 2261–2287.
- Harlov, D.E., Hetherington, C.J., 2010. Partial high-grade alteration of monazite using alkali-bearing fluids: Experiment and nature. *Am. Mineral.* 95, 1105–1108.
- Harlov, D. E., Wirth, R., & Hetherington, C. J. (2010). Fluid-mediated partial alteration in monazite: the role of coupled dissolution–reprecipitation in element redistribution and mass transfer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162(2), 329–348.

- Hetherington, C., Jercinovic, M., Williams, M., & Mahan, K. (2008). Understanding geologic processes with xenotime: Composition, chronology, and a protocol for electron probe microanalysis. *Chemical Geology*, 254(3-4), 133–147.
- Hetherington, C.J., Harlov, D.E., 2008. Metasomatic thorite and uraninite inclusions in xenotime and monazite from granitic pegmatites, Hydra anorthosite massif, southwestern Norway: Mechanics and fluid chemistry. *Am. Mineral.* 93, 806–820.
- Holland, T., Blundy, J., 1994. Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry. *Contrib. Min. Petr.* 116, 433-447.
- Jackson SE, Pearson NJ, Griffin WL, Belousova EA (2004) The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. *Chem Geol* 211:47–69.
- Janots, E., Berger, A., Gnos, E., Whitehouse, M., Lewin, E., Pettke, T., 2012. Constraints on fluid evolution during metamorphism from U – Th – Pb systematics in Alpine hydrothermal monazite. *Chem. Geol.* 326-327, 61–71.
- Kelly, N.M., Harley, S.L., Möller, A., 2012. Complexity in the behavior and recrystallization of monazite during high-T metamorphism and fluid infiltration. *Chem. Geol.* 322-323, 192–208.
- Konecny, V., Lexa J., Hojstricova, V., 1995. The central Slovakia neogene volcanic field: a review. *Acta vulcanologica* 7, 63-78.
- Ludwig KR (2001) Isoplot/Ex rev. 2.49- A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology center. Special publication, No.1a
- Maluski H., Rajlich P., Matte P., 1993. <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar dating of the Inner Carpathians Variscan basement and Alpine mylonitic overprinting, *Tectonophysics*. 223, 313-337.
- Montel, J., Foret, S., Veschambre, M., Nicollet, C., Provost, A., 1996. Electron microprobe dating of monazite. *Chem. Geol.* 131, 37–53.
- Nasraoui, M., Toulkeridis, T., Clauer, N., Bilal, E., 2000. hydrothermal and meteoric alterations of the Lueshe carbonatite complex (Democratic Republic of Congo) identified by a REE study combined with a sequential acid-. *Chem. Geol.* 165, 109–132.
- Paquette J.L., Tiepolo M. (2007) High resolution (5 µm) U–Th–Pb isotope dating of monazite with excimer laser ablation (ELA)-ICPMS, *Chem. Geol.* 240:222-237.

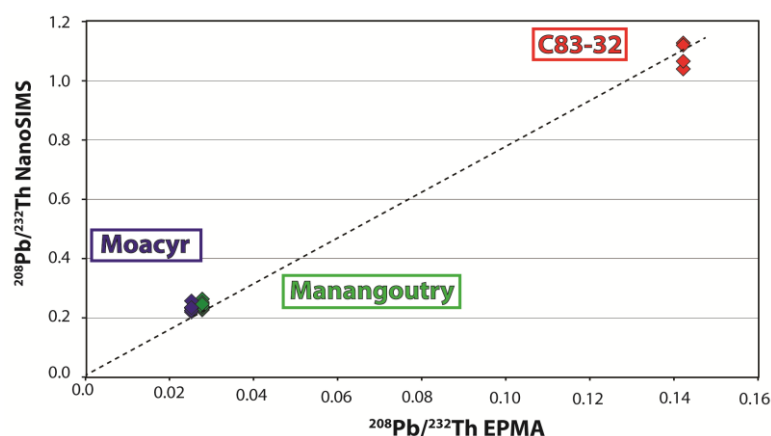
- Poitrasson, F., Chenery, S., Shepherd, T.J., 2000. Electron microprobe and LA-ICP-MS study of monazite hydrothermal alteration: Implications for U-Th-Pb geochronology and nuclear ceramics 64:3283–3297.
- Poitrasson F., Chenery S., Bland D.J., 1996. Contrasted monazite hydrothermal alteration mechanisms and their geochemical implications. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 145, 79–96.
- Putnis, A., 2002. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineral. Mag.* 66, 689–708.
- Putnis, A., 2009. Mineral Replacement Reactions. *Rev. Mineral. Geochemistry* 70, 87–124.
- Pyle, J., Spear, F., 2003. Four generations of accessory-phase growth in low-pressure migmatites from SW New Hampshire. *Am. Mineral.* 88, 338–351.
- Rapp R.P., Watson E.B., 1986. Monazite solubility and dissolution kinetics: implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* 94: 304-316.
- Rasmussen, B., Fletcher, I.R., Muhling, J.R., 2007. In situ U–Pb dating and element mapping of three generations of monazite: Unravelling cryptic tectonothermal events in low-grade terranes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 670–690.
- Rubatto, D., Chakraborty, S., Dasgupta, S., 2013. Timescales of crustal melting in the Higher Himalayan Crystallines (Sikkim, Eastern Himalaya) inferred from trace element-constrained monazite and zircon chronology. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 165, 349–372.
- Seghedi, I., 2010. Miocen-recent magmatism and geodynamic processes in the Carpathian-Pannonian region, relations with Balkan and Aegen region. *Geologica Balcanica* 38.1-2, XIX Congress of the Carpathian- Balkan geological association, pp 9-10.
- Seydoux-Guillaume A.M., Goncalves, P., Wirth R., Deutsch, A., 2003. Transmission electron microscope study of polyphase and discordant monazites: Site-specific specimen preparation using the focused ion beam technique, *Geology* 31, 973-976.
- Seydoux-Guillaume AM, Wirth R, Deutsch A, Schaërer U (2004) Microstructure of 24–1928 Ma concordant monazites; implications for geochronology and nuclear waste deposits. *Geochim Cosmochim Acta* 68:2517–2527.
- Seydoux-Guillaume, A.-M., Montel, J.-M., Bingen, B., Bosse, V., de Parseval, P., Paquette, J.-L., Wirth, R. (2012). Low-temperature alteration of monazite: Fluid mediated coupled dissolution–precipitation, irradiation damage, and disturbance of the U–Pb and Th–Pb chronometers. *Chemical Geology*, 330-331:140–158.

- Spear F.S., Pyle J.M., 2000. Apatite, monazite, xenotime in metamorphic rocks. *Rev. Min. Geoch.* 48: 293-335.
- Spear F.S., Pyle J.M., 2002. Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks, reviews in mineralogy and geochemistry, phosphates: geochemical, geobiological, and materials importance. *Mineralogical Society of America* 48:523–558.
- Szabó C., Harangi S., Csontos L., 1992. Review of Neogene and Quaternary volcanism of the Carpathian-Pannonian region, *Tectonophysics* 208, 243-256.
- Teufel, S., Heinrich, W., 1997. Partial resetting of the U-Pb isotope system in monazite through hydrothermal experiments: An SEM and U-Pb isotope study. *Chem. Geol.* 137, 273–281.
- Tiepolo M (2003) In situ Pb geochronology of zircon with laser ablation-inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry. *Chem Geol* 141:1–19.
- Townsend K.J., Miller C.F., D’Andrea J.L., Ayers J.C., Harrison T.M., Coath C.D., 2001. Low temperature replacement of monazite in the Ireteba granite, Southern Nevada: geochronological implications. *Chem. Geol.* 172, 95–112.
- van Achterbergh E, Ryan CG, Jackson SE, Griffin W (2001) Data reduction software for LA-ICP-MS. In: Sylvester P (ed) *Laser ablation-ICP-MS in the Earth Science*. Mineralogical Association of Canada 29:239–243.
- Williams, M. L., Jercinovic, M. J., Harlov, D. E., Budzyń, B., & Hetherington, C. J. (2011). Resetting monazite ages during fluid-related alteration. *Chem. Geol.*, 283:218–225.
- Zhu X.K., O’Nions R.K., 1999. Zonation of monazite in metamorphic rocks and its implications for high temperature thermochronology: a case study from the Lewisian terrain. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 171, 209–220.



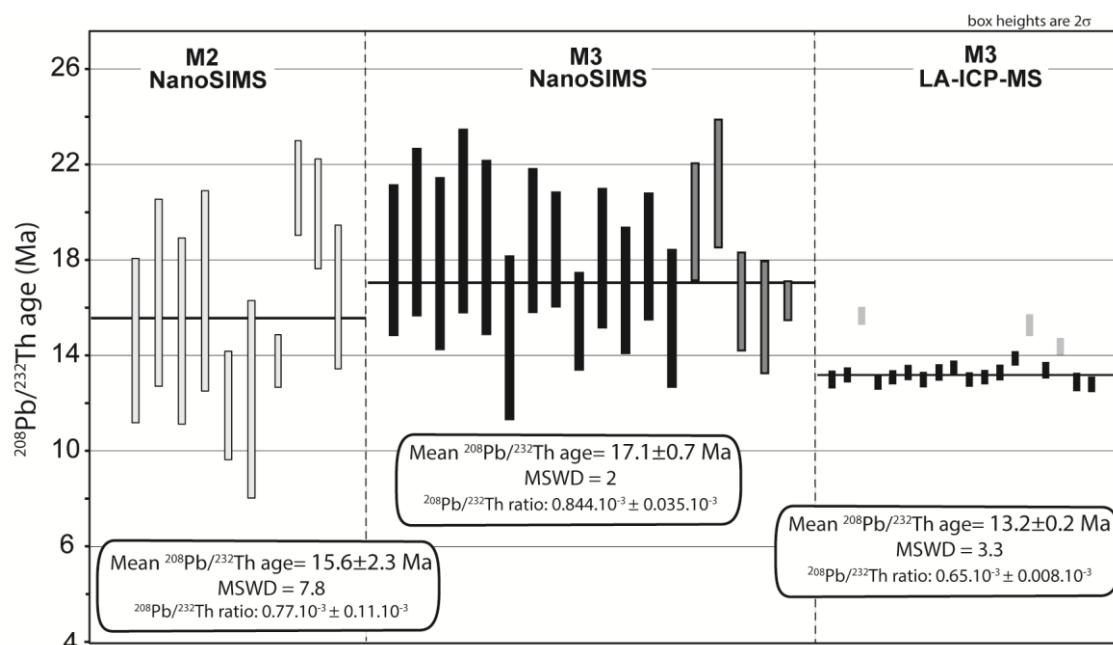
#### 5.4. Datation de « régions d'intérêts » dans la monazite.

Certaines des cartographies présentées dans cette étude ont été utilisées pour tenter de dater les domaines M1, M2 et M3 des monazites de Slovaquie. Les résultats sont préliminaires et semi-quantitatifs, mais nous avons quand même souhaité les discuter dans ce paragraphe. Pour cette étude, nous avons défini plusieurs ROI dans chacun des trois domaines M1, M2 et M3. Pour chaque ROI, le software L'IMAGE fournit le rapport  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  mesuré par la NanoSIMS ainsi que son erreur. Avec la calibration définie avec trois standards (C83-32, Moacyr et Manangoutry), on obtient la valeur corrigée du rapport et de son erreur. Toutefois, la calibration utilisée n'est pas très bonne et se base sur quelques approximations. Premièrement, la courbe de calibration est considérée comme linéaire (Figure 5-8), bien qu'elle ne soit définie que par deux points (Moacyr et Manangoutry ont des rapports isotopiques trop similaires pour être correctement distinguées). Deuxièmement, la dispersion des rapports isotopiques pour chaque standard est relativement élevée augmentant l'erreur sur la calibration (1.4%).



**Figure 5-8 :** Courbe de calibration NanoSIMS/EPMA du rapport  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  obtenus par mesure à la NanoSIMS des standards de compositions isotopiques connues : Moacyr (Gasquet et al., 2010); Manangoutry (Paquette et Tiepolo, 2007) et C83-32 (Corfu, 1988).

Néanmoins, sur la base de cette courbe de calibration, les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  corrigés permettent de calculer l'âge du ROI et son erreur en considérant qu'il n'y a pas de Pb commun et que tout le  $^{208}\text{Pb}$  est radiogénique.

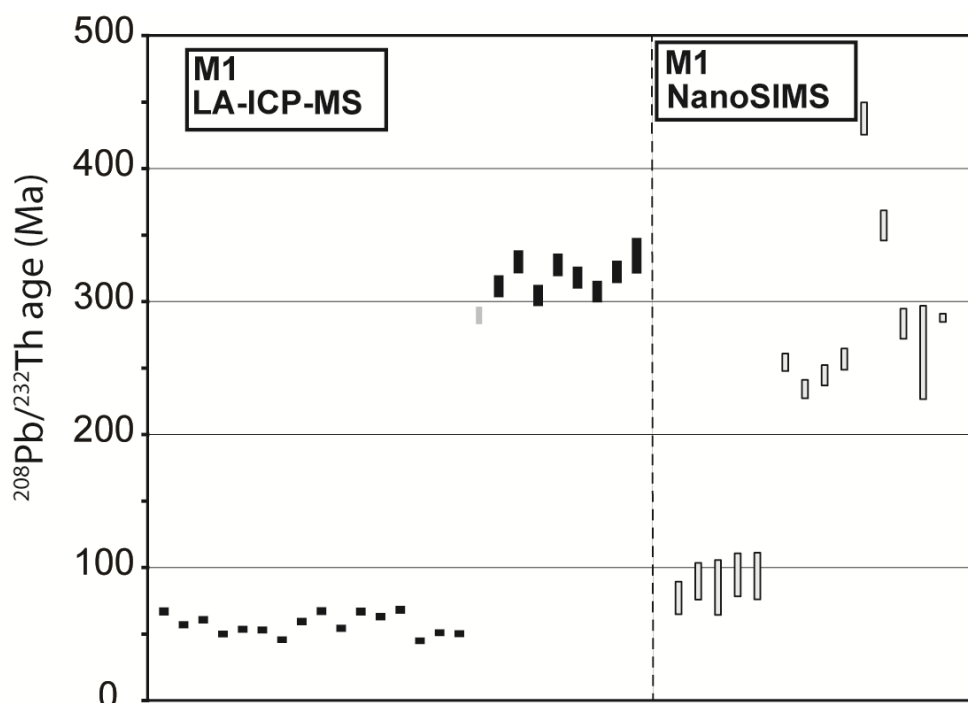


**Figure 5-9 :** Comparaison entre les âges mesurés à la NanoSIMS dans les domaines M2 et M3 et ceux mesurés au LA-ICP-MS dans le domaine M3. La barre d'erreur correspond à  $2\sigma$ .

Les ROIs fournissent un âge  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  moyen de  $15.6 \pm 2.3$  Ma pour le domaine M2 et un âge de  $17.1 \pm 0.7$  Ma pour le domaine M3 (Figure 5-9). A l'erreur près ces âges sont similaires, ce qui est cohérent avec la carte  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ . Par contre ils sont plus vieux de 20 à 30 % que l'âge obtenu par LA-ICP-MS sur le domaine M3 qui est de  $13.2 \pm 0.2$  Ma. Ceci s'explique vraisemblablement par une calibration insuffisamment précise.

Dans le domaine M1 âgé de -40-70 Ma d'après les mesures LA-ICP-MS (groupe 1 dans la Figure 5-10), la NanoSIMS fournit des âges plus vieux d'une dizaine de Ma environ (entre  $78 \pm 22$  et  $95 \pm 28$  Ma), de même, dans le domaine M1 âgé de  $309 \pm 9$  Ma (groupe 2

dans la Fig.7), les âges  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  NanoSIMS sont plus vieux et dispersés entre  $235 \pm 56$  et  $438 \pm 123$  Ma.



**Figure 5-10** : Comparaison entre les âges du domaine M1 mesurés à la NanoSIMS et au LA-ICP-MS. La barre d'erreur correspond à  $2\sigma$ .

Les résultats de ces mesures peuvent s'expliquer de deux façons : (1) une mauvaise ionisation du Th par le faisceau oxygène qui induit un fractionnement des rapports Th/Pb; (2) une mauvaise calibration. Comme indiqué précédemment, l'utilisation de la droite de calibration repose sur des approximations qui ne sont peut-être pas correctes et qui expliqueraient donc les erreurs importantes sur les âges. Par ailleurs, la calibration des analyses in-situ réalisées à la SIMS s'effectue sur la base d'une corrélation linéaire empirique entre  $\text{ThO}_2^+/\text{Th}^+$  et  $^{208}\text{Pb}^+/\text{Th}^+$  mesurés sur les standards (Harrison et al., 1999, cf §2.1.3). Ceci nécessite de mesurer également l'O, ce qui n'a pu être fait au cours de la session

d'analyse, les cinq collecteurs étant déjà tous utilisés pour faire les cartographies élémentaires.

Il est donc probable que la calibration effectuée lors de cette étude ne permette qu'une information géochronologique essentiellement qualitative, voir semi-quantitative.

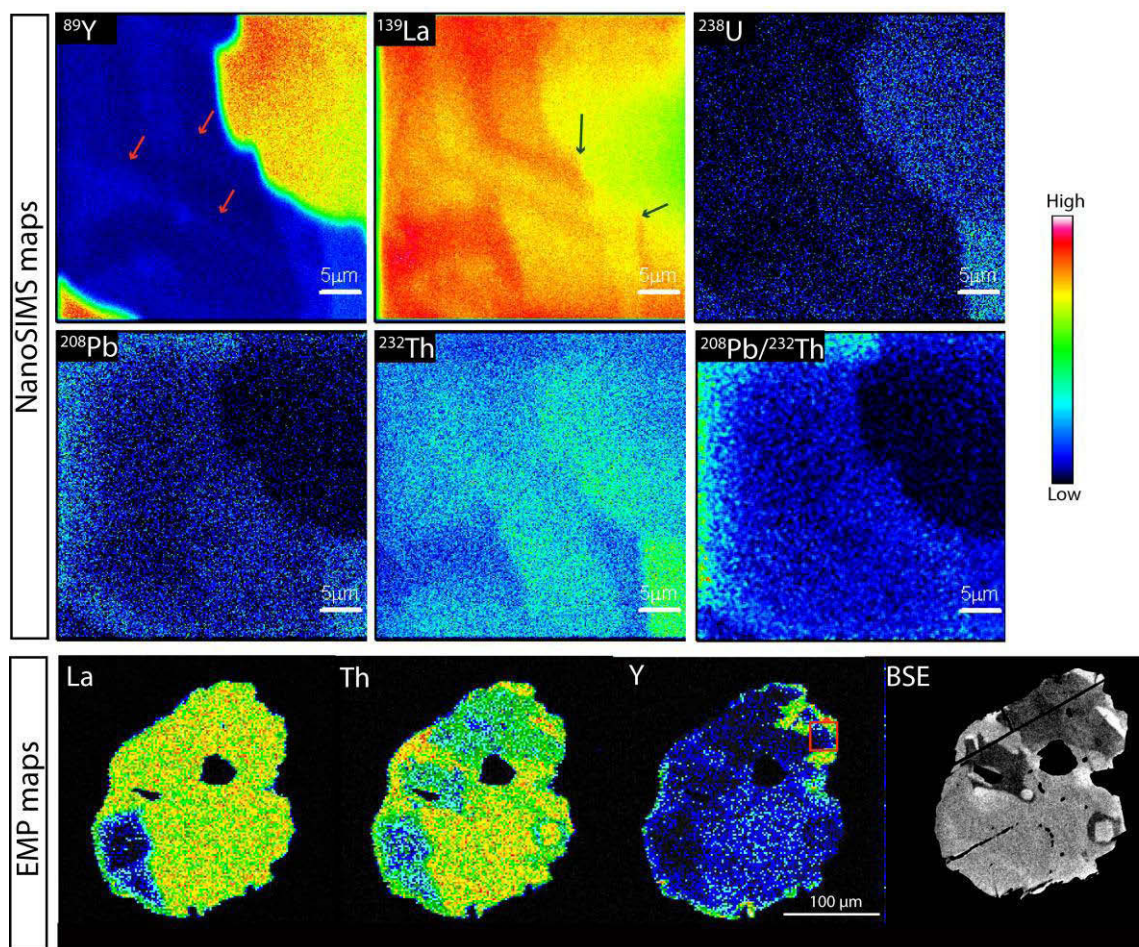
## **5.5. Quelques exemples supplémentaires de cartographies obtenues à la NanoSIMS : monazites du Rhodope et du Velay.**

### **5.5.1. Exemple de zonation oscillatoire dans une monazite du Rhodope**

Une monazite dans les micaschistes à Grt-Ky du Rhodope en provenance de Chepelare (grain séparé de l'échantillon ZA877) a été analysée à la NanoSIMS (Figure 5-11). La cartographie élémentaire à la microsonde électronique, couplée à de la datation U-Th-Pb au LA-ICP-MS, avait permis de mettre en évidence un cœur mésozoïque pauvre en Y et une bordure cénozoïque riche en Y. Une cartographie NanoSIMS a été réalisée à l'interface de ces deux domaines (Fig. 5-11). Le cœur et la bordure sont bien identifiables par des teneurs en Pb et en Y, qui mettent en évidence que la bordure riche en Y est plus jeune, donc avec un plus faible rapport  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ , que le cœur pauvre en Y.

La carte de l'Y permet également d'observer des détails dans le cœur du grain : une alternance de zones plus ou moins riches en Y de quelques centaines de nm de large (flèches rouges). Cette zonation en Y est imparfaitement corrélée avec le La qui montre de plus fortes variations sous forme d'une zonation qui semble oscillatoire. Ces oscillations chimiques pourraient être les marques de la croissance magmatique de la monazite mésozoïque. On notera par ailleurs que la monazite de Slovaquie (Figure 6.d de l'article), présente également ce genre d'oscillations, bien qu'elles soient plus grossières. Dans le cas de la monazite du Rhodope, les oscillations sont clairement recoupées par la bordure cénozoïque (flèches

vertes), suggérant une dissolution partielle du cœur mésozoïque. Cette information confirme visuellement que la cristallisation de la monazite cénozoïque s'est bien faite par dissolution-précipitation à partir de la monazite mésozoïque, et qu'elle n'est pas une simple surcroissance magmatique ou le résultat d'une diffusion des éléments chimiques.



**Figure 5-11 :** Cartographies isotopiques réalisées à la NanoSIMS et cartographies élémentaires réalisées à la microsonde électronique sur une monazite du massif du Rodope (Chepelare, cf chapitre 5). Le carré rouge sur la cartographie en Y indique la localisation des cartes réalisées à la NanoSIMS.

### 5.5.2. Monazites déstabilisées du Velay

Quelques cartographies ont été réalisées dans les monazites déstabilisées du microgranite du Montasset (cf. Chapitre 3) dans le Velay (Fig.5-12 et 5-13). Elles reflètent la complexité de la distribution des éléments dans les différents grains. Il est difficile de déterminer à l'aide de ces images quels sont les grains initiaux partiellement dissouts et les grains recristallisés. Toutefois on constate que les fragments les plus riches en Th, qui sont censés correspondre à des grains recristallisés au cours de l'interaction avec le fluide sont systématiquement plus jeunes que les grains pauvres en Th et riches en LREE (caractéristique des monazites primaires). L'enrichissement en Pb commun, que nous avons mis en évidence au LA-ICP-MS, devrait au contraire vieillir artificiellement ces grains, ce qui n'est pas le cas ici. Les cartographies NanoSIMS ne fournissent donc pas d'informations supplémentaires, dans ce cas.

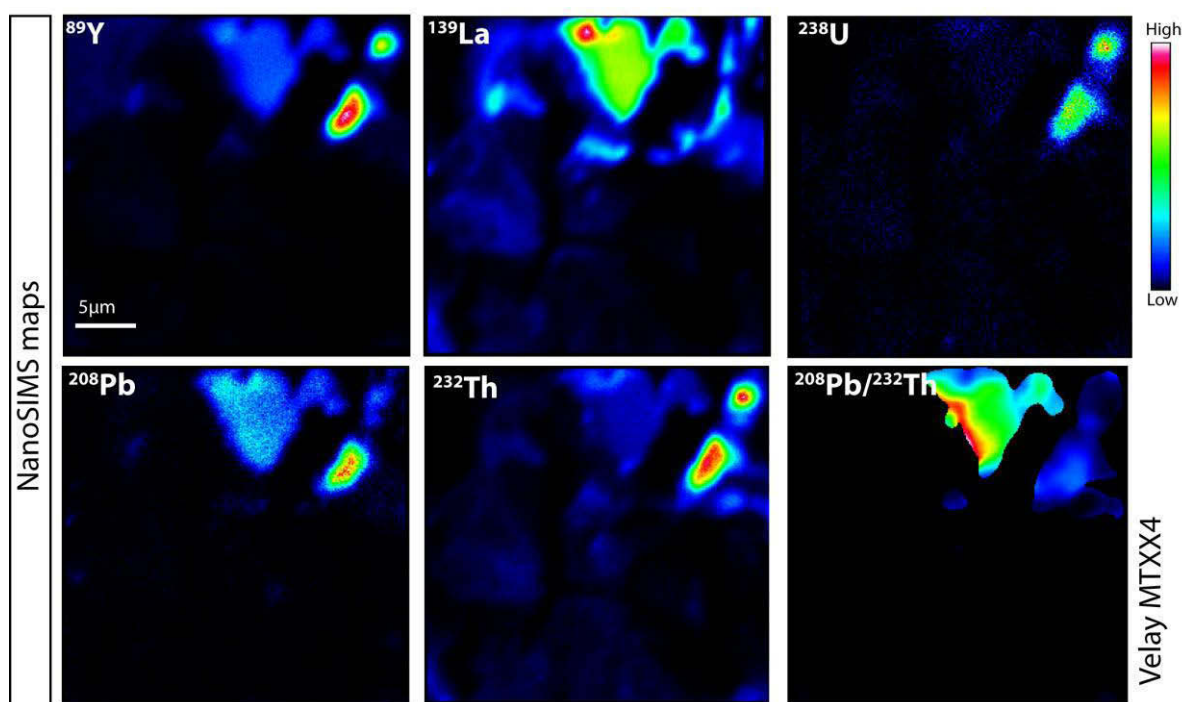
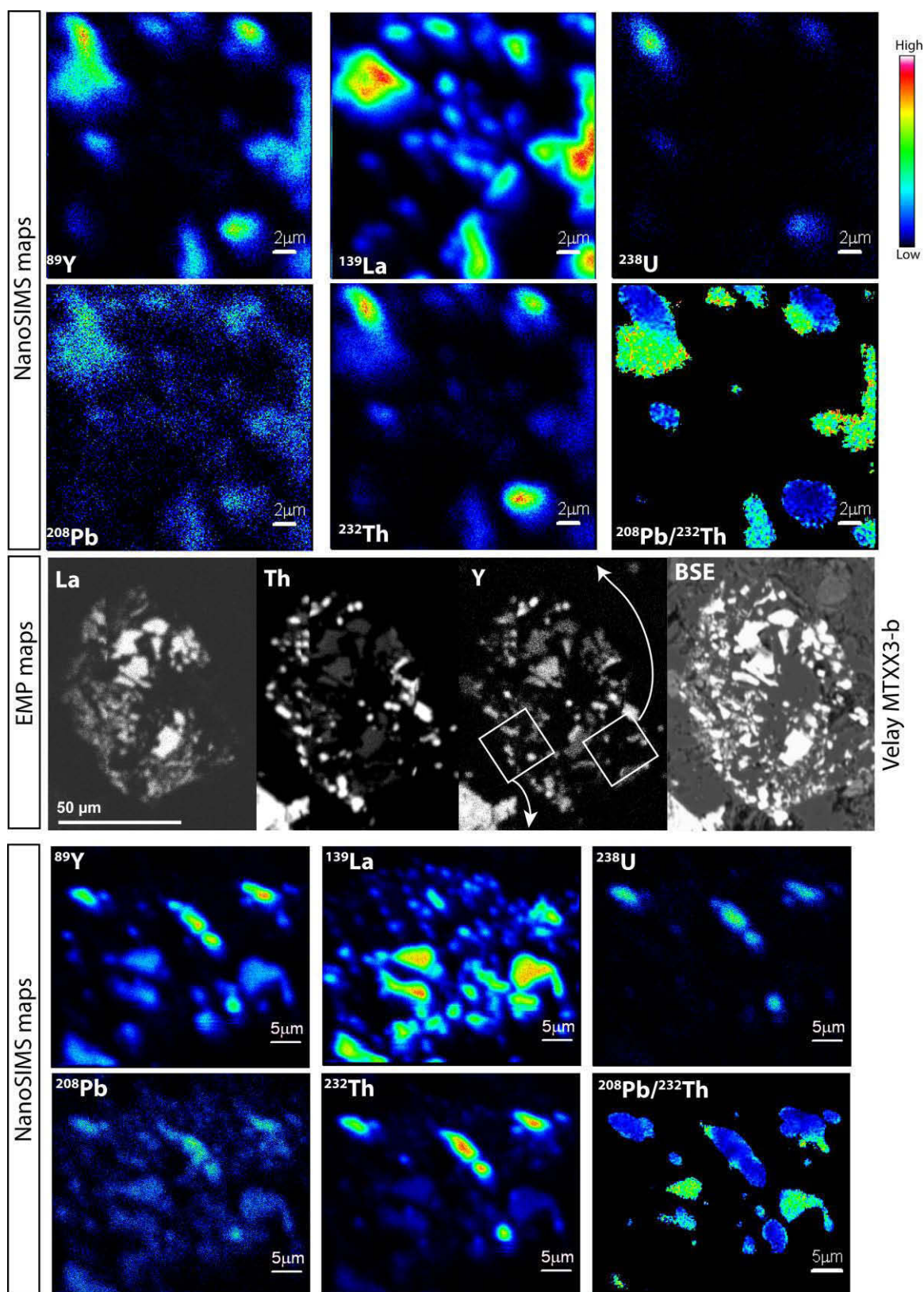


Figure 5-12 : Cartographies réalisées à la NanoSIMS de la monazite MTXX4 du massif du Velay (cf chapitre 3).





**Figure 5-13:** Cartographies réalisées à la NanoSIMS et à la microsonde électronique sur la monazite MTXX3-b du massif du Velay (cf chapitre 3). Les carrés blancs sur la cartographie en Y indiquent la localisation des cartes réalisées à la NanoSIMS.

## *Conclusions et perspectives*

---

Les trois objets d'étude présentés dans cette thèse portent sur des monazites ayant expérimenté des processus géologiques très différents: interaction hydrothermale dans des roches magmatiques à basse température  $> 350^{\circ}\text{C}$  (Velay, chapitre 3), métamorphisme polycyclique à haute température  $> 600^{\circ}\text{C}$  (Rhodope, chapitre 4), interaction d'un xénolite avec une lave andésitique à très haute température  $\sim 900^{\circ}\text{C}$  (Slovaquie, chapitre 5). Cette diversité d'environnements a permis de mieux comprendre le comportement chimique et isotopique de la monazite dans des échantillons naturels, et de mettre en exergue certaines de ses caractéristiques, plus ou moins bien étudiées jusqu'ici comme l'insensibilité du chronomètre à la température et l'importance du mécanisme de dissolution-recristallisation sur le comportement de la monazite et sur l'âge qu'elle enregistre; l'influence des fluides et de leur composition en tant que vecteur d'éléments et catalyseur des processus de dissolution-précipitation ou encore l'incorporation de Pb commun. Les résultats de ces travaux soulignent également que pour optimiser l'utilisation de la monazite en tant que géochronomètre, il est nécessaire d'améliorer les techniques d'analyses en utilisant de meilleurs standards; en augmentant la résolution spatiale afin d'identifier et d'analyser des domaines chimiques et isotopiques de plus en plus petits; et en couplant différentes méthodes (géochimiques ou géochronologiques) afin d'identifier précisément l'évènement géologique dont la monazite enregistre l'âge.

### **1. La température de fermeture, un concept qui ne s'applique pas à la monazite.**

Il est admis depuis plus d'une décennie, dans la communauté de la géochronologie U-Th-Pb, que la diffusion du Pb dans la monazite est beaucoup trop lente pour remettre à zéro



son chronomètre, même à très haute température (Teufel et Heinrich, 1997; Townsend et al., 2000; Seydoux-Guillaume et al., 2002; Cherniak et al., 2004; Gardès et al., 2006). En accord avec les travaux de Villa (1998) sur les géochronomètres en général, de nombreuses études ont montré que le comportement isotopique de la monazite ne dépend pas uniquement de la température mais également d'autres paramètres telles que la présence de fluide ou la déformation (par exemple, Braun et al., 1998; Townsend et al., 2000; Catlos et al., 2002; Seydoux-Guillaume et al., 2002).

Notre étude s'inscrit dans la continuité de ces recherches. Elle a tout d'abord montré que la monazite pouvait retenir une information géochronologique même après avoir subi des conditions de températures élevées ; c'est le cas aussi bien dans le massif du Velay (monazite héritée préservant un âge de ~545 Ma malgré sa résidence dans le liquide granitique), dans le Rhodope (l'épisode de fusion de partielle cénozoïque à ~ 600°C n'a pas induit de remise à zéro, même partielle, des monazites mésozoïques) et en Slovaquie, où l'âge des monazites les plus anciennes a été préservé bien que les températures atteintes soient élevées (~900°C). D'un autre côté, nous avons démontré, également au Velay, que le géochronomètre de la monazite peut être fortement perturbé (perte totale de l'information isotopique du système Th-Pb) par des processus de dissolution-précipitation en présence de fluides de composition donnée, et ce même à basses température (>350°C).

Ces trois cas d'études confirment donc que la notion de température de fermeture n'est pas applicable à la monazite, car celle-ci est plus facilement perturbée par les processus de dissolution-précipitation qui engendrent des transferts d'éléments chimiques, que par la diffusion volumique beaucoup plus lente.

## **2. Importance du mécanisme de dissolution-précipitation en géochronologie.**

Les trois études de cas de cette thèse nous montrent que le comportement de la monazite est fortement conditionné par sa capacité à interagir avec des fluides. A chaque fois, la cristallisation de nouveaux grains de monazite s'est faite par dissolution-précipitation à partir d'une monazite initiale en présence d'une phase fluide, présentant diverses compositions chimiques selon les cas.

## **2.1. Mise en évidence du mécanisme de dissolution-précipitation**

Mettre en évidence qu'une monazite a été l'objet de dissolution-précipitation nécessite d'identifier et de distinguer les domaines/grains correspondant à la monazite initiale dissoute – à condition qu'elle ne l'ait été que partiellement – de ceux correspondants à la monazite recristallisée. Or, ceci n'a rien de trivial: par exemple, dans le cas des monazites altérées et fragmentées du Velay (§3; Figure 3f,g,h), il n'est pas possible de déterminer texturalement si les fragments de grains correspondent à la monazite initiale ou à la monazite secondaire. Pire, dans le cas des monazites du Rhodope et de Slovaquie, domaines initiaux et recristallisés font partie intégrante d'un seul grain. La distinction ne peut se faire que si ces domaines ont une composition chimique différente et qu'ils sont séparés par une limite franche, attestant qu'elle ne résulte pas d'un processus de diffusion. Mais la plus grande difficulté est de s'assurer que les domaines les plus externes ne sont pas de simples surcroissances magmatiques ou métamorphiques.

Il en résulte que, d'une façon générale, il est possible que la notion de dissolution-recristallisation soit galvaudée si aucune investigation chimique n'est faite. La monazite présentée dans le chapitre 5 (Figure 5-11) présente des indices très clairs de dissolution-précipitation: deux domaines de composition chimique et isotopique différentes sont séparés par une limite franche, recoupant la zonation oscillatoire du domaine primaire.

## **2.2. Impacts sur la composition chimique et isotopique du géochronomètre.**

La composition chimique des monazites recristallisées va dépendre de deux facteurs: (1.) la résorption ou la cristallisation des autres phases minérales présentes dans la roche, qui vont contrôler le budget en certains éléments chimiques (par exemple, le grenat pour l'Y : voir §4.; le plagioclase pour le Sr – voir §5.); et (2.) la mobilité dans le fluide des éléments chimiques libérés lors de la dissolution de la monazite initiale. Cette dernière est variable selon les cas, et dépend au premier ordre de la composition du fluide. Le cas des monazites du Velay (§3.) montre qu'un fluide fluoré va fortement favoriser la mobilité et donc, le lessivage des LREE, alors que le Th, beaucoup moins mobile, sera enrichi par rapport à la monazite initiale. Dans ce cas, le Pb radiogénique du grain initial est lui aussi réincorporé dans la monazite. Par contre, le cas des monazites du Rhodope (§4.) souligne qu'en présence d'un fluide porteur d'éléments alcalins, ni les LREE, ni le Th ne sont mobiles, entraînant leur réincorporation dans les mêmes proportions que dans le grain initial, alors que le Pb radiogénique devient mobile et n'est pas réincorporé.

Ainsi, en fonction de la mobilité du Pb, du Th et de l'U, la dissolution-recristallisation peut avoir trois effets distincts sur le géochronomètre de la monazite:

(1) Perte de l'information isotopique et géochronologique; dans le cas des monazites du microgranite de Montasset dans le Velay (§3.). Le fractionnement du rapport Th/Pb dans les grains recristallisés, lié à l'incorporation en proportions variables de Pb radiogénique et de Th issus du grain initial, d'une part, et de Pb commun issu du fluide, d'autre part, donne lieu à des âges sans aucune signification géologique.

(2) Sauvegarde de l'âge enregistré par le grain initial; toujours dans le cas des monazites du Velay (§3.), les données U-Pb des monazites recristallisées, reportées dans un diagramme Tera-Wasserburg, fournissent un âge identique à l'âge de cristallisation du microgranite. Ceci suggère que les systèmes isotopiques U-Pb n'ont été affectés que par

l'incorporation de Pb commun, et que l'U et le Pb radiogénique ont été réincorporés dans les mêmes proportions que dans le grain initial, ne perturbant en rien l'âge de ce dernier.

(3) Enregistrement d'un nouvel événement; dans le cas des monazites zonées du Rhodope et de Slovaquie (§4. et §5.), les grains recristallisés ont ainsi enregistré l'âge de l'interaction avec le fluide (ou le liquide). Ici, la forte mobilité du Pb radiogénique libéré par la monazite initiale a empêché sa réincorporation dans la monazite recristallisée, entraînant une remise à zéro du chronomètre. En conséquence, les monazites recristallisées enregistrent l'âge de l'interaction fluide-roche.

### **2.3. Influence de la température sur la dissolution-recristallisation ?**

L'étude sur le Velay (§3.) a montré qu'à basse température (350 - 450 °C), un fluide porteur d'éléments alcalins ne déstabilise pas les monazites (exemple du microgranite de Charron), que ce soit texturalement (absence de texture de dissolution-recristallisation), chimiquement ou isotopiquement (pas de modifications de la composition chimique ou des âges). Par contre dans le cas des monazites du Rhodope (§4.) qui ont interagi avec le même type de fluides mais à plus haute température, (~600°C–700°C; Georgieva et al., 2007; Bosse et al., 2010), les monazites ont été partiellement dissoutes. Ceci suggère que la température pourrait avoir un effet non négligeable sur la capacité d'un fluide donné à perturber la monazite, une température élevée favorisant sa dissolution-recristallisation. Ceci a déjà été montré expérimentalement, par exemple par Seydoux-Guillaume et al., 2002.

Cette conclusion est toutefois à nuancer, de nombreux autres paramètres, non considérés dans le cadre de ce travail, pouvant également entrer en jeu: le pH du fluide, la nature des ligands ou plus simplement l'état d'équilibre chimique entre le fluide et la roche.

## **2.4. Enregistrement indirect d'évènements géologiques régionaux.**

Dans le cas où la monazite enregistre l'âge de l'interaction fluide-roche, notre étude a montré que le processus de dissolution-recristallisation permet de dater des processus géologiques d'autant plus efficacement que la présence d'un fluide dans la roche est souvent l'effet secondaire d'un évènement géologique de plus grande ampleur:

(1) Les monazites du Velay (§3.) et de Slovaquie (§4.) ont enregistré l'âge d'une interaction entre leur roche hôte et des fluides issus de la cristallisation d'un corps magmatique, respectivement un pluton granitique et une lave andésitique. Ainsi, l'enregistrement de cet épisode hydrothermal revient à dater indirectement la cristallisation du magma auquel il est associé (Rasmussen et Fletcher, 2002; McFarlane et al., 2005).

(2) Les monazites du Rhodope (cf §4.) sont un très bon exemple d'enregistrement d'un épisode de fusion partielle régionale via une interaction avec les fluides libérés lors de la cristallisation de leucosomes dans des unités adjacentes.

(3) Le processus de dissolution-recristallisation peut aussi permettre de dater le fonctionnement de grandes zones de cisaillement, celles-ci drainant préférentiellement les fluides météoriques et crustaux. Au Rhodope (§4.), les monazites de Sidironero ont ainsi enregistré l'âge cénozoïque de fonctionnement de la NSZ grâce à des fluides. Par ailleurs, la cristallisation de ces monazites étant syn-cinématique (elles sont allongées ou alignées dans la direction de la foliation), leur étude permet de dater directement la déformation.

## **3. L'incorporation de Pb commun dans la monazite.**

L'étude du Velay (§3.) a mis en évidence que la monazite peut incorporer jusqu'à plusieurs centaines de ppm de Pb commun lors de sa cristallisation, contrairement à ce qui était jusqu'alors couramment admis (Parrish, 1990). Cette contamination en Pb commun va tendre à vieillir les âges  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et même  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ , bien que ce système

isotopique soit le moins sensible du fait de l'abondance en  $^{208}\text{Pb}^*$  dans la monazite. De ce fait, la contamination en Pb commun est certainement une source de discordance des âges U-Pb et U-Th-Pb beaucoup plus courante que l'on aurait pu le croire jusqu'alors (cf. §3, 4 et 5).

Les méthodes de datation isotopiques permettent de mettre en évidence cet enrichissement (LA-ICP-MS), et même de le corriger via une mesure précise du  $^{204}\text{Pb}$  (SIMS, ID-TIMS). Dans le cas de la datation par microsonde électronique, le calcul de l'âge repose sur le fait que tout le Pb analysé dans la monazite est d'origine radiogénique (Montel et al., 1996), ce qui n'est donc pas forcément le cas. Les méthodes de datation isotopique apparaissent donc plus sûres car elles permettent de mieux discuter la validité et la signification des âges mesurés.

Par ailleurs, s'il apparaît que la monazite peut incorporer du Pb commun, le mécanisme de cette incorporation n'est pas encore clairement établi. Il pourrait être incorporé dans un réseau cristallin défectueux.. Alternativement, il a été proposé que celui-ci soit directement inclus dans la structure cristalline de la monazite sous forme d'une solution solide de brabantite de Pb (Montel et al., 2002), ou encore en nano-inclusions de minéraux riches en Pb commun (Seydoux-Guillaume et al., 2003). Le développement dans l'avenir d'outils à la résolution spatiale nanométrique devrait permettre de répondre à cette question (MET, source FEG).

#### **4. De la nécessité d'utiliser des standards homogènes**

A l'heure actuelle, les standards de monazite utilisés en géochronologie n'ont pas toujours une composition isotopique homogène. Les standards Moacyr (Seydoux-Guillaume et al., 2002; Gasquet et al., 2010) et Manangoutry (Paquette et Tiepolo, 2007) font partis des plus utilisés et des mieux décrits. Toutefois, ils présentent des défauts qui s'avèrent non négligeables pour une utilisation en routine en géochronologie. Moacyr souffre d'un excès en

$^{206}\text{Pb}$  qui implique un vieillissement des âges  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  tandis que les âges U-Pb de Manangoutry sont discordants. Mais le problème le plus significatif est la présence de Pb commun dans Moacyr. Ceci affecte particulièrement les âges U-Pb, et ce de manière imprévisible puisque la répartition du Pb commun est hétérogène à l'échelle du cristal. Ainsi, dans le cas de monazites précambriennes, les âges U-Pb présentent des dérives allant jusqu'à 2.6% par rapport à l'âge vrai ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ). Le laboratoire LMV a actuellement fait l'acquisition d'un nouveau standard, C83-32 de Corfu (1988), qui est homogène isotopiquement, concordant et non affecté par un excès de  $^{206}\text{Pb}$ . Son utilisation comme standard semble donc préférable à celle de Moacyr ou de Manangoutry.

Pour pouvoir comparer les âges obtenus dans différents laboratoires de géochronologie, il est nécessaire de trouver (ou fabriquer) des standards parfaitement homogènes utilisables par l'ensemble de la communauté de géochronologie.

## 5. Améliorer la résolution spatiale.

Dès à présent, l'optimisation de la méthode de datation sur monazite doit s'accompagner d'une amélioration de la résolution spatiale, afin d'éviter d'analyser simultanément plusieurs domaines de composition chimique et d'âge différents. Les techniques les plus courantes (microsonde électronique, SIMS, LA-ICP-MS) ne permettent pas d'analyser les domaines de tailles sub- $\mu\text{m}$ étrique, bien que certaines d'entre elles permettent de les identifier. Ainsi, comme indiqué au cours du chapitre 5, la NanoSIMS permet la réalisation de cartographies élémentaires avec une taille de faisceau inférieure à 500 nm et une résolution spatiale théorique de l'ordre de 100 nm/pixel. Ces conditions d'analyses apportent un gain d'information important par rapport à la microsonde électronique, dont la taille de faisceau est de l'ordre de 1-3  $\mu\text{m}$  pour une résolution spatiale de 1-3  $\mu\text{m}$ /pixel.

Mais la NanoSIMS n'est pas la seule méthode de cartographie à petite échelle à être applicable à la monazite. Appel et al. (2010) ont ainsi réalisé des images chimiques en REE,

Th, Pb et U au synchrotron, avec une taille de faisceau de l'ordre de 190 nm. CAMECA a mis sur le marché une nouvelle microsonde électronique à source FEG (CAMECA SXFiveFE) qui permet de réaliser des images élémentaires avec une taille de faisceau de quelques centaines de nm. Enfin, le Microscope électronique à transmission (MET) permet d'obtenir des informations intéressantes quant au réseau cristallin de la monazite, et la présence d'inclusions nanométriques (Seydoux-Guillaume et al., 2003). Ces techniques semblent donc offrir des résolutions spatiales au moins équivalentes, si ce n'est meilleures que la NanoSIMS. Par contre, elles ne permettent pas de réaliser des cartographies isotopiques  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  comme celles obtenues dans le cadre de cette étude (§5.).

Enfin, l'ensemble de ces méthodes n'offre pas encore la possibilité d'identifier des zonations de quelques nm de large. Ceci est préjudiciable, sachant qu'une cause de discordance des monazites (dont peut-être le standard Moacyr) pourrait être la présence d'inclusions nanométriques riches en Pb dans sa structure (Seydoux-Guillaume et al., 2003).

## **6. Coupler les techniques d'analyses et différents géochronomètres**

### **6.1. Combiner différentes techniques d'analyse sur monazite pour interpréter un âge.**

#### *6.1.1. Coupler la chimie (majeurs et traces) à la datation.*

Classiquement, la datation ponctuelle est combinée à l'analyse des éléments « majeurs » de la monazite (LREE, Th, Si, Ca, Y, P). Toutefois, l'étude des monazites de Slovaquie (§5.) a montré que les teneurs en éléments en traces dans la monazite (HREE, Eu, Sr) sont toutes aussi importantes pour déterminer les réactions minéralogiques auxquelles la monazite a participé. Cet exemple montre l'importance de coupler différentes techniques d'analyse pour interpréter le plus correctement possible l'âge enregistré par la monazite. Le



LA-ICP-MS apparaît comme un outil performant pour analyser d'une part la teneur en éléments majeurs et traces, et d'autre part l'âge des monazites.

Toutefois, les analyses des éléments majeurs et traces et des isotopes U-Th-Pb se déroulant durant deux sessions séparées, chaque type d'analyse n'a pas lieu exactement au même emplacement dans le grain ce qui peut rendre difficile la corrélation entre chimie et isotopie. Yuan et al. (2008) ont montré, dans le cas du zircon, qu'il était possible d'analyser simultanément les rapports U-Pb, la composition isotopique de l'Hf et les teneurs en éléments en trace, en couplant deux ICP-MS à un seul système d'ablation laser: l'un mesure les rapports isotopiques U-Pb et les éléments en trace et l'autre les compositions isotopiques d'Hf. Kylander-Clark et al. (2013) utilisent la même technique sur la monazite pour analyser simultanément les rapports isotopiques U-Th-Pb et les éléments en traces. On peut ainsi obtenir très rapidement (moins de deux minutes) la teneur en trace d'une monazite et son âge, à partir d'un même spot. Néanmoins, les conditions d'ablations optimales sont différentes pour les deux types de mesures, l'analyse simultanée se fait donc au dépend de la précision analytique.

#### *6.1.2. Les isotopes de l'oxygène*

Le potentiel de la monazite ne s'arrête pas à sa chimie et à son isotopie U-Th-Pb: l'analyse des isotopes de l'oxygène est aussi un très bon moyen pour déterminer si une monazite a interagi avec un fluide, et plus encore pour connaître la composition, la température et l'origine de celui-ci. Ces informations peuvent s'avérer très utiles dans l'étude des monazites ayant fait l'objet de dissolution-recristallisation, d'une part pour justifier de la justesse des âges enregistrés et d'autre part pour déterminer les conditions de sa cristallisation, et donc la nature de l'évènement géologique associé. Jusqu'à présent, comme ce fut le cas pour notre étude sur les monazites du Velay (cf. Chapitre 3), l'analyse des isotopes de

l'oxygène est effectuée sur roche totale, ou sur feldspaths et quartz (Bosse et al., 2009; Tartèse et al., 2011). Cette méthode ne permet donc pas de relier directement les informations apportées par les isotopes de l'oxygène à celles fournies par la monazite. Ceci est d'autant plus vrai que celles-ci sont zonées: il est difficile - voire même impossible - de déterminer à quelles domaines de la monazite correspond l'empreinte isotopique enregistrée par la roche. Le seul moyen de surmonter cette difficulté est donc de réaliser des analyses ponctuelles et in-situ des isotopes de l'oxygène dans la monazite.

Les zircons ont déjà fait l'objet d'analyses des isotopes de l'oxygène in-situ à la SIMS, en utilisant comme standard le zircon 91500 (Kirkland et al., 2009; Heilimo et al., 2013). La taille du faisceau d'analyse (10 à 15  $\mu\text{m}$ ) est suffisamment petite pour permettre d'analyser différents domaines isotopiques d'un même grain, et ainsi de relier la composition isotopique à l'âge de chaque domaine. La méthode n'est encore que très peu appliquée à la monazite par manque d'un standard utilisable en routine. Tartèse (2011) a réalisé des analyses des isotopes de l'oxygène sur monazite à la SHRIMP en utilisant un zircon comme standard, il obtient des résultats cohérents avec les analyses de fluorinisation réalisés sur des zircons du même échantillon, suggérant que les effets de matrice sont minimes. Ayers et al. (2006) ont également réalisé des analyses à la SIMS en standardisant avec des monazites dont la composition isotopique avait été déterminée au préalable par des méthodes traditionnelles (dont Moacyr présentant un  $\delta^{18}\text{O} = 1.43 \pm 0.08$  A Lausanne, des analyses des isotopes de l'oxygène par fluorinisation ont récemment été réalisées sur des monazites couramment utilisés comme standard en géochronologie, tel que Moacyr (Benita Putlitz, UNIL, communication personnelle). Bien que les valeurs obtenues ne soient pas parfaitement homogènes, elles sont utilisées à l'université de Canberra pour standardiser lors d'analyses ponctuelles des isotopes de l'oxygène dans la monazite à la SHRIMP. Il ressort des premiers résultats que les différences de composition chimique entre les monazites analysées et les

monazites utilisées comme standard peuvent induire des fractionnements chimiques qui doivent être corrigés (Rubatto et al., 2013). L'analyse des isotopes de l'oxygène in-situ dans la monazite s'annonce donc prometteuse, à condition de mieux comprendre les effets de matrice.

## **6.2. Associer différents géochronomètres pour retracer l'histoire d'une roche.**

Du fait de sa capacité à enregistrer plusieurs événements géologiques au sein d'un seul grain, la monazite est un excellent outil pour retracer l'histoire géologique d'une roche et, plus particulièrement, construire son chemin P-T-t. Toutefois, comme on l'a vu dans le cadre de cette étude, la cristallisation de nouvelles générations de monazite dépend de sa capacité à interagir avec les phases en présence (fluide, minéraux) et dépend des paramètres physico-chimiques de la roche. En conséquence, la monazite ne va pas forcément enregistrer toutes les étapes du chemin P-T-t. Il s'avère donc nécessaire pour affiner celui-ci d'étudier d'autres minéraux accessoires qui vont avoir un comportement différent face aux processus physiques et chimiques affectant la roche. Ainsi, le zircon, le rutile et l'allanite peuvent s'avérer de très bons géochronomètres en complément de la monazite. Ceci est d'autant plus vrai pour l'allanite que son domaine de stabilité est étroitement lié à celui de la monazite, la cristallisation de l'une se faisant aux dépens de l'autre dans des conditions P-T spécifiques (§1.2.3.). Déterminer les relations entre ces deux minéraux peut donc contraindre très précisément l'évolution P-T d'une roche métamorphique. Rubatto et al. (2011) et Rubatto et al. (2013) ont par exemple basé leur interprétation géologique sur l'étude conjointe d'allanite et de zircon, pour le premier cas, et de monazite et de zircon pour le second cas. Ils mettent en évidence que les différents géochronomètres n'enregistrent pas systématiquement les mêmes processus géologiques. Ainsi, le zircon s'avère beaucoup moins réactifs que la monazite, certainement parce que sa composition chimique ne lui permet pas d'être impliqué dans autant

de réactions. Par ailleurs, l'utilisation du zircon et du rutile comme géochronomètres est d'autant plus intéressante qu'ils sont également de pertinents thermomètres (Watson et al., 2006; Harrison et Watson, 2007). Ainsi, sur la base d'âges U-Pb et de températures mesurées sur zircons et rutiles, Ewing et al. (2013) ont retracé l'histoire thermique de métapélites affectées par l'intrusion d'un corps magmatique mafique.

Combiner différents géochronomètres apparaît donc comme un moyen très efficace pour retracer l'histoire géologique enregistré par une roche emportée dans un ou plusieurs cycles orogéniques.

*La monazite est un outil puissant pour dater des événements géologiques car elle couple un robuste géochronomètre à un excellent traceur pétrogénétique. Toutefois, sa sensibilité aux interactions fluide-roche et son contrôle du budget chimique en de nombreux éléments (P, Th, LREE) lui confèrent une très forte réactivité. Son utilisation implique donc une étude pétrologique, chimique et isotopique détaillée d'elle-même et de la roche qui la contient afin d'identifier précisément l'évènement géologique qu'elle a enregistré. L'optimisation de son utilisation dans le futur va nécessiter une amélioration de la résolution spatiale des techniques d'analyses, mais également l'utilisation de standards parfaitement homogènes. Par ailleurs, son potentiel pourrait être développé par l'analyse in situ des isotopes de l'oxygène, d'une part, et par son couplage à d'autre géochronomètres, d'autre part.*



## Références bibliographiques

---

### A

- Agangi A, Kamenetsky VS, McPhie J (2010) The role of fluorine in the concentration and transport of lithophile trace elements in felsic magmas : Insights from the Gawler Range Volcanics, South Australia. *Chem Geol* 273:314-325
- Andersen JG, Doraiswamy LK, and Larson MA (1998a). Microphase-assisted "autocatalysis" in a solid-liquid reaction with a precipitating product—I.Theory. *Chemical Engineering Science*, 53:2451–2458.
- Andersen JG, Doraiswamy LK, and Larson MA (1998b) Microphase-assisted "autocatalysis" in a solid-liquid reaction with a precipitating product—II. Experiment. *Chemical Engineering Science*, 53:2459–2468.
- Appel K, Appel P, Martinez-Criado G, Mocek B, Möller A (2010) Elemental nano-imaging of monazite and zircon using SR XRF. *Acta Mineral.Petrogr. Abstr. Series* 2010, 6, 674.
- Arkadakskiy S, Böhm C, Heaman L, Cherneva Z, Stancheva E (2000) New U-Pb age results from the Central Rhodope Mts., Bulgaria. *ABCD-GEODE Workshop, Borovets, Bulgaria*, p. 5.
- Ayers JC, Loflin M, Miller CF, Barton MD, Coath CD (2006) In situ oxygen isotope analysis of monazite as a monitor of fluid infiltration during contact metamorphism: Birch Creek Pluton aureole, White Mountains, eastern California. *Geology* 34:653-656.

### B

- Barr SR, Temperley S, Tarney J (1999) Lateral growth of the continental crust through deep level subduction-accretion: a re-evaluation of central Greek Rhodope. *Lithos* 46:69-94.
- Bauer C, Rubatto D, Krenn K, Proyer A, Hoinkes G (2007) A zircon study from the Rhodope metamorphic complex, N-Greece: time record of a multistage evolution. *Lithos* 99:207-228.
- Bea F (1996a) Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths: Implications for the chemistry of crustal melts. *J. Petrol.* 37:521-552.
- Berger A, Rosenberg C, Schaltegger U (2009) Stability and isotopic dating of monazite and allanite in partially molten rocks: examples from the Central Alps. *Swiss J. Geosci.* 102:15–29.
- Berger A, Gnos E, Janots E, Fernandez A, Giese J (2008). Formation and composition of rhabdophane, bastnäsite and hydrated thorium minerals during alteration: Implications for geochronology and low-temperature processes. *Chem. Geol.* 254:238–248.
- Bingen B, Demaiffe D, Hertogen J (1996) Redistribution of rare earth elements, thorium, and uranium over accessory minerals in the course of amphibolite to granulite facies metamorphism: the role of apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60:1341–1354.
- Bollinger L, Janots E (2006) Evidence for Mio-Pliocene retrograde monazite in the Lesser Himalaya, far western Nepal. *Eur. J. Mineral.* 18:289–297.
- Bosse V, Gautier P, Tiepolo M, Paquette JL, Cherneva Z, Richard L (2006) Evolution des roches polymétamorphiques à reliques UHP du Rhodope (Grèce, Bulgarie): l'apport de la datation in situ U-Th-Pb par ICP-MS ablation laser. *Réunion des Sciences de la Terre, Dijon, France*, p. 46.
- Bosse V, Boulvais P, Gautier P, Tiepolo M, Ruffet G, Devidal JL, Cherneva Z, Gerdjikov I, Paquette JL (2009) Fluid-induced disturbance of the monazite Th–Pb chronometer: In situ dating and element mapping in pegmatites from the Rhodope (Greece, Bulgaria). *Chem Geol* 261:286-302
- Bosse V, Cherneva Z, Gautier P, Gerdjikov I (2010) Two partial melting events as recorded by the U-Th-Pb chronometer in monazite: LA-ICPMS in situ dating in metapelites from the Bulgarian Central Rhodopes. 19th Congress of the Carpathian-Balkan Geological Association, Thessaloniki, Greece, *Geologica Balcanica* 39:51-52.

- Bouloton J, Montel JM, Pellier C (2000) Origine du Grenat dans le microgranite du Montasset. C.R Acad. Sci. series IIA 330:241-244.
- Bouloton J and Paquette JL (2013) In situ U-Pb zircon geochronology of Neogen garnet-bearing lavas from Slovakia (Carpatho-Pannonian region, Central Europe). *Lithos*.
- Boulvais P, Ruffet G, Cornichet J, Mermet M (2007) Cretaceous albitization and dequartzification of Hercynian peraluminous granite in the Salvezines Massif (French Pyrénées). *Lithos* 93:89-106.
- Braun I, Montel JM, Nicollet C (1998) Electron microprobe dating of monazites from high-grade gneisses and pegmatites of the Kerala Khondalite Belt, southern India. *Chem. Geol.* 146:65–85.
- Broska I, Williams CT, Janák M, Nagy G (2005) Alteration and breakdown of xenotime-(Y) and monazite-(Ce) in granitic rocks of the Western Carpathians, Slovakia. *Lithos* 82:71-83.
- Budzyn B, Harlov DE, Williams ML, Jercinovic MJ (2011) Experimental determination of stability relations between monazite, fluorapatite, allanite, and REE-epidote as a function of pressure, temperature, and fluid composition. *Am Mineral* 96:1547-1567.
- Burg JP, Ivanov Z, Ricou LE, Dimov D, Klain L (1990) Implications of shear-sense criteria for the tectonic evolution of the Central Rhodope massif, southern Bulgaria. *Geology* 18:451-454.

## C

- Caen-Vachette M, Couturié JP, Fernandez A (1982) Âges radiométriques des granites anatectiques et tardimigmatitiques du Velay (Massif Central français). C.R. Acad. Sci. Series IIA 294:135-138.
- Cantagrel JM (1973) Signification des âges à l'argon déterminés sur les amphiboles dans les socles métamorphiques anciens. Application au Massif Central français et à l'Aleskod, Sahara algérien. *Annales Fac. Sci. Univ. Clermont-Ferrand*, 50, 282p.
- Cathelineau M (1982) Signification de la fluorine dans les gisements d'uranium de la chaîne hercynienne. *Bull. B.R.G.M.* (2), II, 4.
- Cathelineau M (1986) The hydrothermal alkali metasomatism effects on granitic rocks: quartz dissolution and related subsolidus changes. *J Petrol* 27:945-965.
- Cathelineau M (1988) The chlorite and illite geothermometers. *Chem Geol* 70:182.
- Catlos EJ, Gilley LD, Harrison T.M. (2002) Interpretation of monazite ages obtained via in situ analysis. *Chem Geol* 188:193–215.
- Cherneva Z (2010) Paleocene-Eocene migmatites in the Bulgarian Rhodope revisited. 19th Congress of the Carpathian-Balkan Geological Association, Thessaloniki, Greece, *Geologica Balcanica* 39:70-71.
- Cherneva Z, Georgieva M (2005) Metamorphosed Hercynian granitoids in the Alpine structures of the Central Rhodope, Bulgaria: geotectonic position and geochemistry. *Lithos* 82:149-168.
- Cherneva Z, Georgieva M, Stancheva E, Gerdjikov I (2008) High-pressure garnet-bearing migmatites from the Chepelare area, Central Rhodope. *Geologica Balcanica* 37:47-52.
- Cherniak DJ (2000) Pb diffusion in rutile. *Contrib. Mineral. Petrol.* 139 : 198–207.
- Cherniak DJ, Watson E (2001). Pb diffusion in zircon. *Chem. Geol.* 172: 5–24.
- Cherniak DJ, Watson BE, Grove M, Harrison TM (2004) Pb diffusion in monazite: a combined RBS/SIMS study. *Geochim Cosmochim Acta* 68:829–840.
- Cherniak DJ, Pyle JM (2008) Th diffusion in monazite. *Chem Geol* 256:52-61.
- Cherniak DJ (2010). Diffusion in Accessory Minerals: Zircon, Titanite, Apatite, Monazite and Xenotime. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72(1): 827–869.
- Chopin C, Maluski H (1980) 40Ar-39Ar dating of high pressure metamorphic micas from the Gran Paradisio Area (Western Alps): evidence against the blocking temperature concept. *Contrib. Miner. Petr.* 74:109-122.

- Claverie F (2009) Développement et applications d'un système laser femtoseconde infra-rouge basse énergie et haute cadence de tir pour l'analyse d'éléments en trace dans les solides par couplage ablation laser/ICPMS. Mem Univ. Pau et Pays d'Adour.
- Clayton RN, Mayeda TK (1963) The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochim Cosmochim Acta* 27:43-52.
- Collings D, Savov I, Harvey J (2011) First report of microdiamond in kyanite-garnet schist and coesite in eclogite from the Central Rhodope Massif, Bulgaria. AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, V23E-2606.
- Copeland P, Parish R, Harrison TM (1988) Identification of inherited radiogenic Pb in monazite and its implications for U-Pb systematics. *Nature* 333:760-763.
- Corfu F. (1988) response of U-Pb systems in coexisting accessory minerals, Winnipeg River Subprovince, Canadian Shield: implications for Archean crustal growth and stabilization. *Contrib. Mineral. Petrol.* 98: 312–325.
- Cottle J M, Kylander-Clark AR, Vrijmoed JC (2012) U–Th/Pb geochronology of detrital zircon and monazite by single shot laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (SS-LA-ICPMS). *Chem. Geol.* 332-333:136–147.
- Crowley JL, Ghent ED (1999) An electron microprobe study of the U–Th–Pb systematics of metamorphosed monazite: the role of Pb diffusion versus overgrowth and recrystallization. *Chem. Geol.* 157:285–302.
- Cruz MJ, Cunha JC, Merlet C, Sabaté P (1996) Datação pontual das monazitas da região de Itambe, Bahia, através da microsonda eletrônica. XXXIX Congresso Brasileiro de Geologia, pp. 206–209.
- Cüppers RL, Medaris LG, Haskin LA (1973). Experimental studies of the distribution of rare earths as trace elements among silicate minerals and liquids and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37:1499-1512.

## D

- D'Abzac FX (2010) Effets d'une impulsion laser Infra-Rouge femtoseconde sur les micro-nano-structures des minéraux. Implications pour les analyses in-situ par LA–ICP–MS, Minéralogie, Université Paul Sabatier, Toulouse III, p. 241.
- Didier A, Bosse V, Boulvais P, Bouloton J, Paquette JL, Montel JM, Devidal JL (2013) Disturbance versus preservation of U–Th–Pb ages in monazite during fluid–rock interaction: textural, chemical and isotopic in situ study in microgranites (Velay Dome, France). *Contrib. Mineral. Petrol.* 165:1051–1072.
- Dimov D, Cherneva Z, Georgiev J, Arkadaskiy S (1996) Structural position of the migmatite formations and metabasites within the ductile shear zone in the Chepelarska River Valley, north of Chepelare. *Review of the Bulgarian Geological Society* 57(1), 47-52.
- Dodson MH (1973) Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contrib. Miner. Petrol.* 40:259–274.
- Dumond G, Mclean N, Williams M, Jercinovic M, Bowring S (2008) High-resolution dating of granite petrogenesis and deformation in a lower crustal shear zone: Athabasca granulite terrane, western Canadian Shield. *Chemical Geology*, 254: 175–196.

## E

- Eggins SM, Kinsley LPJ, Shelley JMG (1998) Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. *Appl. Surf. Sci.* 127-129: 278–286.
- Ellison AJG, Hess PC (1988) Peraluminous and peralkaline effects upon “monazite” solubility in high-silica liquids. *EOS Trans. Am. Geophys. Union* 69: 498.
- Evans J, Zalasiewicz J (1996) U-Pb, Pb-Pb, Sm-Nd dating of authigenic monazite: implications for the diagenetic evolution of the Welsh Basin. *Earth Planet. Sci. Lett.* 144: 421-433.
- Evans J, Zalasiewicz J, Fletcher I, Rasmussen B, Pearce NJG (2002) Dating diagenetic monazite in mudrocks: constraining the oil window? *J. Geol. Soc.* 159:619-22.



- Ewing RC, Weber WJ, Clinard FW (1995) Radiation effects in nuclear waste forms. *Progress in Nuclear Energy* 29, 63-127.
- Ewing T, Hermann J, Rubatto D (2013) The robustness of the Zr-in-rutile and Ti-in-zircon thermometers during high-temperature metamorphism (Ivrea-Verbano Zone, northern Italy). *Contrib. Mineral. Petrol.* 165: 757–779.

## F

- Ferry JM, Watson EB (2007) New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers. *Contrib. Mineral. Petrol.* 154: 429–437.
- Finger F, Broska I, Roberts MP, Schermaier A (1998) Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps. *Am Mineral* 83:248-258.
- Finger F, Krenn E (2007) Three metamorphic monazite generations in a high-pressure rock from the Bohemian Massif and the potentially important role of apatite in stimulating polyphase monazite growth along a PT loop. *Lithos* 95:103–115.
- Fletcher IR, McNaughton NJ, Davis WJ, Rasmussen B (2010) Matrix effects and calibration limitations in ion probe U–Pb and Th–Pb dating of monazite. *Chem Geol* 270:31-44.
- Fletcher IR, Kilburn MR, Rasmussen B (2008) NanoSIMS  $\mu\text{m}$ -scale in situ measurement of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  in early Precambrian organic matter, with permil precision. *International Journal of Mass Spectrometry* 278:59–68.
- Foster G, Gibson HD, Parrish R, Horstwood M, Fraser J, Tindle A (2002) Textural, chemical and isotopic insights into the nature and behaviour of metamorphic monazite. *Chem. Geol.* 191:183– 207.
- Foster G, Kinny P, Vance D, Prince C, Harris N (2000) The significance of monazite U-Th-Pb age data in metamorphic assemblages; a combined study of monazite and garnet chronometry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 181:237-340.
- Förster HJ (2000) Synchysite-(Y)-Synchysite-(Ce) solid solutions from Markersbach, Erzgebirge, Germany: REE and Th mobility during high-T alteration of highly fractionated aluminous A-type granites. *Miner Petrol* 72:259-280.
- Franz G, Andrehs G, Rhede D (1996) Crystal chemistry of monazite and xenotime from Saxothuringian-Moldanubian metapelites, NE Bavaria, Germany. *Eur. J. Mineral.* 8, 1097–1118.
- Fryer BJ, Jackson SE and Longerich HP (1994) The design operation and role of the laser ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma-mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the earth sciences. *Canadian Mineralogist* 33: 303-312

## G

- Gasser D, Bruand E, Rubatto D, Stüwe K (2012) The behaviour of monazite from greenschist facies phyllites to anatectic gneisses: An example from the Chugach Metamorphic Complex, southern Alaska. *Lithos*, 134-135:108–122.
- Gasquet D, Bertrand JM, Paquette JL, Lehmann J, Ratzov G, De Ascensão Guedes R, Tiepolo M, Boullier AM, Scaillet S, Nomade S (2010) Miocene to Messinian deformation and hydrothermalism in the Lauzière Massif (French Western Alps): New U-Th-Pb and Argon ages. *Bull. Soc. Géol. France*, 181:227-241
- Gardès (2006) Diffusion du Pb dans la monazite. Mémoire de Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse
- Gardès E, Jaoul O, Montel JM, Seydoux-Guillaume AM, Wirth R (2006) Pb diffusion in monazite: an experimental study of  $\text{Pb}^{2+}+\text{Th}^{4+}\leftrightarrow 2\text{Nd}^{3+}$  interdiffusion. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70:2325-2336.
- Gardès E, Montel JM, Seydoux-Guillaume AM, Wirth R (2007) Pb diffusion in monazite: New constraints from the experimental study of  $\text{Pb}^{2+}\leftrightarrow\text{Ca}^{2+}$  interdiffusion. 71 : 4036-4043.
- Gay M, Duthou JL, Chenevoy M (1992) Âges isotopiques Rb-Sr des leucogranites du Nord-Vivarais (Massif Central) et conséquences géodynamiques. *Geologie de la France*, 2:3-7.
- Georgieva M, Cherneva Z, Mogessie A, Stancheva E (2007). Garnet-kyanite schists from the Chepelare area, Central Rhodope Mts, Bulgaria: mineral chemistry, thermobarometry and indications for high-pressure melting. *Bulgarian Geological Society Annual Conference ‘Gæosciences’, Sofia*, pp. 97-98.

- Georgieva M, Bosse V, Cherneva Z, Kirilova M (2011) Products of HP melting in Chepelare shear zone, Central Rhodope, Bulgaria: petrology, P-T estimates and U-Th-Pb dating. Bulgarian Geological Society Annual Conference \_Gæosciences\_, Sofia, pp. 55-56.
- Gerdjikov I, Gautier P, Cherneva Z, Kostopoulos D (2003) Tectonic setting of ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Chepelare area, Central Rhodope. Bulgarian Geological Society Annual Conference, Sofia, pp. 44-45.
- Gibson HD, Carr SD, Brown RL, Hamilton MA (2004) Correlations between chemical and age domains in monazite, and metamorphic reactions involving major pelitic phases: an integration of ID-TIMS and SHRIMP geochronology with Y-Th-U X-ray mapping. *Chem. Geol.* 211:237-260.
- Ghent ED, Stout MZ (1984) TiO<sub>2</sub> activity in metamorphosed pelitic and basic rocks: principles and applications to metamorphism in southeastern Canadian Cordillera. *Contrib. Mineral. Petrol.* 86: 248-255.
- Goncalves P, Williams ML, Jercinovic MJ (2005) Electron-microprobe age mapping of monazite. *Am. Mineral.* 90:578-585.

## H

- Haas JR, Shock EL, Sassan D. (1995) Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochim Cosmochim Acta* 59:4329-4350
- Harangi S, Downes H, Thirlwall M, Gmelin K (2007) Geochemistry, Petrogenesis and Geodynamic Relationships of Miocene Calc-alkaline Volcanic Rocks in the Western Carpathian Arc, Eastern Central Europe. *J. Petrol.* 48:2261-2287.
- Harrison TM, Duncan I, McDougall I (1985) Diffusion of <sup>40</sup>Ar in biotite: temperature, pressure and compositional effects. *Geochim Cosmochim Acta* 49: 2461-2468.
- Harrison TM, Grove M, McKeegan KD, Coath CD, Lovera OM, L Fort P (1999) Origin and episodic emplacement of the Manaslu intrusive complex, Central Himalaya. *J. of Petrol.* 40: 3-19.
- Hawkins D, Bowring S (1997) U-Pb systematics of monazite and xenotime: case studies from the Paleoproterozoic of the Grand Canyon, Arizona. *Contrib Miner Petr* 127:87-103.
- Hawkins DP, Bowring SA (1999) U-Pb monazite, xenotime, and titanite geochronological constraints on the prograde to post-peak metamorphic thermal history of Paleoproterozoic migmatites from the Grand Canyon, Arizona. *Contrib. Mineral Petrol* 134:150-169.
- Harlov DE, Wirt, R, Förster, HJ (2005) An experimental study of dissolution-reprecipitation in fluorapatite: fluid infiltration and the formation of monazite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 150: 268-286.
- Harlov DE, Wirth R, Hetherington CJ (2007) The relative stability of monazite and huttonite at 300-900 degrees C and 200-1000 MPa: metasomatism and the propagation of metastable mineral phases. *Am. Mineral.* 92:1652-1664.
- Harlov DE, Hetherington CJ (2010) Partial high-grade alteration of monazite using alkali-bearing fluids: experiment and nature. *Am. Mineral.* 95:1105-1108.
- Harlov DE, Wirth R, Hetherington CJ (2011) Fluid-mediated partial alteration in monazite: the role of coupled dissolution-reprecipitation in element redistribution and mass transfer. *Contrib. Mineral. Petrol.* 162:329-348.
- Heilimo E, Halla J, Andersen T, Huhma H (2013) Neoproterozoic crustal recycling and mantle metasomatism: Hf-Nd-Pb-O isotope evidence from sanukitoids of the Fennoscandian shield. *Precambrian Research* 228:250-266.
- Hetherington CJ, Harlov DE (2008) Metasomatic thorite and uraninite inclusions in xenotime and monazite from granitic pegmatites, Hydra anorthosite massif, southwestern Norway : Mechanics and fluid chemistry. *Am. Mineral.* 93:806-820.
- Hetherington C, Jercinovic M, Williams M, Mahan K (2008) Understanding geologic processes with xenotime: Composition, chronology, and a protocol for electron probe microanalysis. *Chem. Geol.* 254: 133-147.
- Hetherington CJ, Harlov DE, Budzyn B (2010) Experimental metasomatism of monazite and xenotime: mineral stability, REE mobility and fluid composition. *Contrib. Mineral. Petrol.* 99:165-184.

- Hecht L, Cuney M (2000) Hydrothermal alteration of monazite in the Precambrian crystalline basement of the Athabasca Basin (Saskatchewan, Canada): implications for the formation of unconformity-related uranium deposits. *Miner. Deposita*. 35:791-795.
- Hoinkes G, Krenn E, Rubatto D, Krenn K, Proyer A, Bernhard F, Bauer C (2008) Timing the Rhodope UHP-event using zircon and monazite. 33rd International Geological Congress, Oslo, Norway, abstract 1343431.
- Hofmann, A. E., Valley, J. W., Watson, E. B., Cavosie, A. J., & Eiler, J. M. (2009). Sub-micron scale distributions of trace elements in zircon. *Contrib. Min. Pet.* 158: 317–335.
- Holland T, Blundy J (1994) Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry. *Contrib. Min. Petr.* 116, 433-447.
- Horn I, Günther D (2003) The influence of ablation carrier gases Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: implications for LA–ICP–MS. *Applied Surface Science* 207:144–157.
- Horn I, von Blanckenburg F (2007). Investigation on elemental and isotopic fractionation during 196 nm femtosecond laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62: 410–422.
- Horstwood, M.S.A., Foster, G.L., Parrish, R.R., Noble, S.R., Nowell, G.M., 2003. Common-Pb corrected in situ U–Pb accessory mineral geochronology by LA-MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spec-trom.* 18:837–846.
- Hoskin P, Schaltegger U (2003) The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Rev. Min. Geochem.* 53:27-62.

## I

- Ivanov Z, Moskovski S, Dimov D, Kolcheva K (1980) Lithostratigraphic division of the metamorphic rocks from the autochthonous complex of the Central Rhodopes between the upper course of Chepelarska River and the Vacha Valley. *Geologica Balcanica* 10(3), 3-30.

## J

- Jackson SE, Pearson NJ, Griffin WL, Belousova EA (2004) The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U–Pb zircon geochronology. *Chem Geol* 211:47-69.
- Janots E, Engi M, Berger A (2006) Evolution of REE minerals from diagenetic to amphibolite facies conditions in the Central Alps, with implications to geochronology. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, A290.
- Janots E, Engi M, Berger A, Allaz J, Schwarz JO, Spandler C (2008): Prograde metamorphic sequence of REE minerals in pelitic rocks of the Central Alps: implications for allanite – monazite – xenotime phase relations from 250 to 610°C. *J Metamorph Geol* 26:509–526.
- Janots E, Engi M, Rubatto D, Berger A., Gregory C, Rhan M (2009) Metamorphic rates in collisional orogeny from in situ allanite and monazite dating. *Geology* 37:11-14.
- Janots E, Berger A, Engi M (2011) Physico-chemical control on the REE minerals in chloritoid-grade metasediments from a single outcrop (Central Alps, Switzerland). *Lithos* 121:1-11.
- Janots E, Berger A, Gnos E, Whitehouse M, Lewin E, Pettke T (2012) Constraints on fluid evolution during metamorphism from U – Th – Pb systematics in Alpine hydrothermal monazite. *Chem. Geol.* 326-327: 61–71.
- Jowett EC (1991) Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometre. *Geol. Assoc. Canada/Mineral. Assoc. Canada/Soc. Econ. Geol. Joint Annual Meeting Toronto 91, Program with abstracts* 16:A62.

## K

- Kelly NM, Harley SL, Möller A (2012) Complexity in the behavior and recrystallization of monazite during high-T metamorphism and fluid infiltration. *Chem. Geol.* 322-323:192–208.
- Keppler H, Wyllie PJ (1991) Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite – H<sub>2</sub>O-HCl and haplogranite- H<sub>2</sub>O-HF. *Contrib. Mineral. Petr.* 109:139-150.
- Kilias A, Mountrakis D (1990). Kinematics of the crystalline sequences in the western Rhodope Massif. *Geologica Rhodopica* 2:100-116.
- Kim, S. J., Lee, H. K., Yin, J., & Park, J.-K. (2005). Chemistry and origin of monazites from carbonatite dikes in the Hongcheon–Jaen district, Korea. *Journal of Asian Earth Sciences*, 25: 57–67.
- Kirkland CL, Whitehouse MJ, Slagstad T (2009) Fluid-assisted zircon and monazite growth within a shear zone: a case study from Finnmark, Arctic Norway. *Contrib. Mineral. Petrol.* 158: 637–657.
- Kober B (1986) Whole-grain evaporation for <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb age investigations on single zircons using a double-filament thermal ion source. *Contrib. Mineral. Petrol.* 93:482–490.
- Konecny V, Lexa J, Hojstřicová V (1995) The central Slovakia neogene volcanic field: a review. *Acta vulcanologica* 7:63-78.
- Kostopoulos D, Gerdjikov I, Gautier P, Reischmann T, Cherneva Z (2003) First evidence of UHP metamorphism in the Central Rhodope Massif of southern Bulgaria. EGS-AGU-EUG Joint Assembly, Nice, France, Geophysical Research Abstracts 5, 08327.
- Kouamelan AN, (1996) Géochronologie et géochimie des formations archéennes et protérozoïques de la dorsale de Manen Côte d'Ivoire. Implications pour la transition Archéen-Protérozoïque. *Mém. Géosciences Rennes* 73, 290.
- Krenn E, Finger F (2004) Metamorphic formation of Sr–apatite and Sr-bearing monazite in a high-pressure rock from the Bohemian Massif. *American Mineralogist* 89:1323–1329.
- Krenn E, Finger F (2007) Formation of monazite and rhabdophane at the expense of allanite during Alpine low temperature retrogression of metapelitic basement rocks from Crete, Greece: Microprobe data and geochronological implications. *Lithos*, 95: 130–147.
- Krenn E, Ustaszewski K, Finger F (2008) Detrital and newly formed metamorphic monazite in amphibolite-facies metapelites from the Motajica Massif, Bosnia. *Chem. Geol.* 254: 164–174.
- Krenn K, Bauer C, Proyer A, Klötzli U, Hoinkes G (2010) Tectonometamorphic evolution of the Rhodope orogen. *Tectonics* 29, TC4001.
- Krenn E, Schulz B, Finger F (2012). Three generations of monazite in Austroalpine basement rocks to the south of the Tauern Window: evidence for Variscan, Permian and Eo-Alpine metamorphic events. *Swiss Journal of Geosciences*, 105: 343–360.
- Kretz R, (1983) Symbols for rock-forming minerals. *Am. Mineral.* 68:277-279.
- Krohe A, Mposkos E (2002) Multiple generations of extensional detachments in the Rhodope Mountains (northern Greece): evidence of episodic exhumation of high-pressure rocks. In: Blundell, D.J., Neubauer, F., von Quadt, A. (Eds.), *The Timing and Location of Major Ore Deposits in an Evolving Orogen*. Geological Society Special Publication 204, London, pp. 151-178.
- Kronberg P, Raith M, (1977). Tectonics and metamorphism of the Rhodope Crystalline Complex in Eastern Greek Macedonia and parts of Western Thrace. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Monatshefte* 11:697-704.
- Kylander-Clark, A. R. C., Hacker, B. R., & Cottle, J. M. (2013). Laser-ablation split-stream ICP petrochronology. *Chem. Geol.* 345:99–112.

## L

- Lanzirotti A, Hanson GN (1996) Geochronology and geochemistry of multiple generations of monazite from the Wepawaug Schist, Connecticut, USA: implications for monazite stability in metamorphic rocks. *Contrib. Mineral. Petr.* 125:332-340.

- Ledru P, Courrioux G, Dallain C, Lardeaux JM, Montel JM, Vanderhaeghe O, Vitel G (2001) The Velay Dome (French Massif Central): melt generation and granite emplacement during orogenic evolution. *Tectonophysics*, 342:207-237.
- Liati A (2005) Identification of repeated Alpine (ultra) high-pressure metamorphic events by U-Pb SHRIMP geochronology and REE geochemistry of zircon: the Rhodope zone of Northern Greece. *Contrib. Mineral. Petr.* 150, 608-630.
- Liati A, Gebauer D, Fanning CM (2011) Geochronology of the Alpine UHP Rhodope Zone: a review of isotopic ages and constraints on the geodynamic evolution. In: Dobrzhinetskaya,
- Lisowiec, K., Budzyń, B., Słaby, E., Renno, A. D., & Götze, J. (2013). Fluid-induced magmatic and post-magmatic zircon and monazite patterns in granitoid pluton and related rhyolitic bodies. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 73:163–179.
- Ludwig KR (2001) Isoplot/Ex rev. 2.49- A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology center. Special publication, No.1a

## M

- Mahan KH, Williams ML, Flowers RM, Jercinovic MJ, Baldwin J, Bowring S (2006) Geochronological constraints on the Legs Lake shear zone with implications for regional exhumation of lower continental crust, western Churchill Province, Canadian Shield. *Contrib. Mineral. Petrol.* 152: 223–242.
- Mahan KH, Wernicke BP, Jercinovic MJ (2010) Th–U–total Pb geochronology of authigenic monazite in the Adelaide rift complex, South Australia, and implications for the age of the type Sturtian and Marinoan glacial deposits. *Earth Planet Sci Lett*, 289: 76–86.
- Maluski H, Rajlich P, Matte P (1993)  $^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$  dating of the Inner Carpathians Variscan basement and Alpine mylonitic overprinting, *Tectonophysics*. 223: 313-337.
- Mathieu R, Zetterström L, Cuney M, Gauthier-Lafaye F, Hidaka H (2001) Alteration of monazite and zircon and lead migration as geochemical tracers of fluid paleocirculations around the Oklo-Okélobondo and Bamgombé natural nuclear reaction zones (Franceville basin, Gabon). *Chem. Geol.* 171:147-171.
- Marignac C, Cuney M (1999) Ore deposits of the French Massif Central : insights into the metallogenesis of the Variscan collision belt. *Mineral Deposita* 34:472-504.
- McFarlane CRM, Harrison TM (2006) Pb-diffusion in monazite : Constraints from a high-T contact aureole setting. *Earth Planet. Sci. Lett.* 250:376-384.
- Meldrum A, Boatner LA, Wang LM, Ewing RC (1997) Displacive irradiation effects in the monazite- and zircon- structure orthophosphates. *Physical Review B* 56, 13805-13814.
- Meyer M, John T, Brandt S, Klemd R (2011) Trace element composition of rutile and the application of Zr-in-rutile thermometry to UHT metamorphism (Epupa Complex, NW Namibia). *Lithos* 126: 388–401.
- Millonig LJ, Gerdes A, Groat L (2012) The effect of amphibolite facies metamorphism on the U–Th–Pb geochronology of accessory minerals from meta-carbonatites and associated meta-alkaline rocks. *Chem. Geol.* 1:11.
- Montel JM, Abdelghaffar R (1993) Les granites tardimigmatitiques du Velay (Massif Central): Principales caractéristiques pétrographiques et géochimiques. *Géologie de la France* 1:15-28
- Montel JM (1993) A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas, *Chem. Geol.* 110:127-146.
- Montel JM, Foret S, Veschambre M, Nicollet C, Provost A (1996) Electron microprobe dating of monazite. *Chem Geol* 131:37-53.
- Montel JM, Devidal JL, Avignat D (2002) X-ray diffraction study of brabantite-monazite solid solutions. *Chem Geol* 191:89-104.
- Montel JM, Bouloton J, Veschambre M, Pellier C, Ceret K (2002) Âge des microgranites du Velay (Massif Central Français). *Geologie de la France* 11:5-20.

- Mougeot R, Respaut JP, Ledru P, Marignac C (1997) U-Pb geochronology on accessory minerals of the Velay anatectic Dome (French Massif Central). *Eur J Mineral* 9:141-156.
- Mposkos E, Kostopoulos D (2001) Diamond, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope: a new ultrahigh-pressure metamorphic province established. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 192:497-506.
- Mposkos E, Chatzipanagis I, Papadopoulos P (1998) New data on the boundary between the Pangaeon and Sidironero tectonic units in Western Rhodope. *Bull. Geol. Soc. Greece* 32 (1), 13-21.
- Mposkos E, Krohe A, Baziotis I (2010) Alpine polyphase metamorphism in metapelites from Sidironero complex (Rhodope domain, NE Greece). *Proceedings of the 19th Congress of the Carpathian-Balkan Geological Association, Thessaloniki, Greece, Special Volume of the Scientific Annals of the School of Geology of the Aristotle University of Thessaloniki* 100:173-181.
- Müller W, Shelley M, Miller P, Broude S (2009) Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell. *J Anal Atom Spectrom* 24:209-214.

## N

- Nagel TJ, Schmidt S, Janak M, Froitzheim N, Jahn-Awe S, Georgiev N (2011) The exposed base of a collapsing wedge: the Nestos Shear Zone (Rhodope Metamorphic Province, Greece). *Tectonics* 30, TC4009, doi: 10.1029/2010TC002815
- Nasraoui M, Toulkeridis T, Clauer N, Bilal E (2000) hydrothermal and meteoric alterations of the Lueshe carbonatite complex (Democratic Republic of Congo) identified by a REE study combined with a sequential acid-. *Chem. Geol.* 165:109–132.
- Ni Y, Hughes JM, Mariano AN (1995) Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *Am. Mineral.* 80: 21-26.

## O

- Oelkers EH, Poitrasson F (2002) An experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of a natural monazite as a function of temperature from 50 to 230 °C and pH from 1.5 to 10. *Chem Geol* 191:73-87.
- Oehler DZ, Robert F, Walter MR, Sugitani K, Allwood A, Meibom A, Gibson EK (2009) NanoSIMS: Insights to biogenicity and syngeneity of Archaean carbonaceous structures. *Precambrian Research* 173: 70–78.
- Ondrejka M, Uher P, Putiš M, Broska I, Bačík P, Konečný P, Schmiedt I (2012) Two-stage breakdown of monazite by post-magmatic and metamorphic fluids: An example from the Veporic orthogneiss, Western Carpathians, Slovakia. *Lithos*, 142-143:245–255.
- Overstreet WC (1964) The geological occurrence of monazite. *US Geological Survey Professional Paper*, 530.

## P

- Papanikolaou D, Panagopoulos A (1981) On the structural style of Southern Rhodope, Greece. *Geologica Balcanica* 11(3):13-22.
- Paquette JL, Nédélec A, Moine B, Rakotondrazafy M (1994) U–Pb, single zircon Pb-evaporation, and Sm–Nd isotopic study of agranulite domain in SE Madagascar. *J. Geol.* 102:523–538.
- Paquette, J.-L., Goncalves, P., Devouard, B., & Nicollet, C. (2004). Micro-drilling ID-TIMS U-Pb dating of single monazites: A new method to unravel complex poly-metamorphic evolutions. Application to the UHT granulites of Andriamena (North-Central Madagascar). *Contrib. Miner. Petr.* 147: 110–122.
- Paquette J.L., Tiepolo M. (2007) High resolution (5 µm) U–Th–Pb isotope dating of monazite with excimer laser ablation (ELA)-ICPMS, *Chem. Geol.* 240,222-237.
- Parrish R (1990) U–Pb dating of monazite and its application to geological problems. *Can J Earth Sci* 27:1431-1450.

- Paton C, Woodhead JD, Hellstrom JC, Hergt JM, Greig A, Maas R (2010) Improved laser ablation U-Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11, Q0AA06, doi:10.1029/2009GC002618.
- Perraki M, Proyer A, Mposkos E, Kaindl R, Hoinkes G (2006) Raman micro-spectroscopy on diamond, graphite and other carbon polymorphs from the ultrahigh-pressure metamorphic Kimi Complex of the Rhodope Metamorphic Province, NE Greece. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 241:672-685.
- Peucat, J.J., Kouamelan, A., 1997. TIMS evaporation Pb dating applied to monazite and baddeleyite. *EUG 9, Abstract Suppl.* 1, Terra Nova, 9, 441.
- Poilvet JC, Poujol M, Pitra P, Van Den Driessche J, Paquette JL (2011) The Montalet granite, Montagne Noire, France: An Early Permian syn-extensional pluton as evidenced by new U-Th-Pb data on zircon and monazite. *C. R. Geosciences*. 343:454–461.
- Poitrasson F, Chenery S, Bland DJ (1996) Contrasted monazite hydrothermal alteration mechanisms and their geochemical implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* 145:79–96.
- Poitrasson F, Chenery S, Shepherd TJ (2000b) Electron microprobe and LA-ICP-MS study of monazite hydrothermal alteration: implications for U–Th–Pb geochronology and nuclear ceramics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64:3283–3297.
- Poitrasson F (2001) Principe et utilisation du LA-ICP-MS en Sciences de la Terre. *Bull liaison S.F.M.C.* 13:9-24.
- Poitrasson F, Hanchar JM, Schaltegger U (2002) The current state and future of accessory mineral research. *Chem. Geol.* 191, 3–24.
- Poitrasson F, Mao X, Mao SS, Freydier R, Russo RE (2003) Comparison of ultraviolet femtosecond and nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis in glass, monazite, and zircon, *Anal. Chem.* 75 : 6184–6190.
- Poitrasson F, Oelkers EH, Schott J, Montel JM (2004) Experimental determination of synthetic NdPO<sub>4</sub> monazite end-member solubility in water from 21°C to 300°C: implications for rare earth element mobility in crustal fluids. *Geochim Cosmochim Acta* 68:2207-2221.
- Poujol M, Boulvais P and Kosler J (2010) In-situ LA-ICP-MS U-Th-Pb dating of metasomatic fluid circulation: evidence of regional-scale albitization in the Pyrénées. *J Geol Soc London* 167:751-767.
- Purdy JW, Jäger E (1976) K-Ar ages on rock forming minerals from the Central Alps. *Mem Ist Geol Mineral Univ Padova* 30:1-32.
- Putnis A (2002) Mineralogical replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineral. Mag.* 66:689-708.
- Putnis A, (2009) Mineral Replacement Reactions. *Rev. Mineral. Geochemistry* 70, 87–124.
- Putnis A, Austrheim H (2010) Fluid-induced processes: metasomatism and metamorphism. *Geofluids*, 10:254–269.
- Pyle JM, Spear FS, Rudnick RL, McDonough WF (2001) Monazite-xenotime-garnet equilibrium in metapelites and a new monazite-garnet thermometer. *J Petrol* 42: 2083-2107.
- Pyle J, Spear F (2003) Four generations of accessory-phase growth in low-pressure migmatites from SW New Hampshire. *Am. Mineral.* 88:338–351.

## R

- Rapp RP, Watson EB (1986). Monazite solubility and dissolution kinetics: implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* 94 : 304-316.
- Rasmussen B, Fletcher IR (2002) Indirect dating of mafic intrusions by SHRIMP U-Pb analysis of monazite in contact metamorphosed shale : an example from the Palaeoproterozoic Capricorn Orogen , Western Australia. *Earth Planet. Sci. Lett.* 197: 287–299.

- Rasmussen B, Fletcher IR, Muhling JR (2007). In situ U–Pb dating and element mapping of three generations of monazite: Unravelling cryptic tectonothermal events in low-grade terranes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71 : 670–690.
- Rasmussen B, Muhling JR (2007) Monazite beget monazite: evidence for dissolution of detrital monazite and reprecipitation of syntectonic monazite during low-grade regional metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 154 : 675–689.
- Reischmann T, Kostopoulos D (2002) Timing of UHPM in metasediments from the Rhodope Massif, N Greece. *Goldschmidt Conference*, Davos, Switzerland, p. 634.
- Ricou LE, Burg JP, Godfriaux I, Ivanov Z (1998) Rhodope and Vardar: the metamorphic and the olistostromic paired belts related to the Cretaceous subduction under Europe. *Geodin. Acta* 11 : 285-309.
- Rizo H, Boyet M, Blichert-Toft J, O’Neil J, Rosing M, Paquette J.L. (2012) The elusive Hadean enriched reservoir revealed by  $^{142}\text{Nd}$  deficits in Isua Archean rocks. *Nature* 491 : 96-100.
- R’ Kha Chaham K, Couturié JP, Duthou JL, Fernandez A, Vitel G, (1990) L’orthogneiss ocellé de l’Arc de Fix : un nouveau témoin d’âge cambrien d’un magmatisme hyper alumineux dans le Massif Central Français. *C.R Acad. Sci. Paris* 311 : 845-850.
- Rubatto D, Williams IS, Buick IS (2001) Zircon and monazite response to prograde metamorphism in the Reynolds Range, Central Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.* 140 : 458-468.
- Rubatto D, Regis D, Hermann J, Boston K, Engi M, Beltrando M, McAlpine RB (2011) Yo-yo subduction recorded by accessory minerals in the Italian Western Alps. *Nature Geosci* 4:338-342.
- Rubatto D, Gauthiez-Putallaz L & Boston K (2013) Integration of U-Pb dating, trace elements and oxygen isotopes at the microscale. *Mineralogical Magazine*, 77:2093
- Rubatto D, Chakraborty S, Dasgupta S (2013) Timescales of crustal melting in the Higher Himalayan Crystallines (Sikkim, Eastern Himalaya) inferred from trace element-constrained monazite and zircon chronology. *Contrib. Mineral. Petrol.* 165:349-372.
- Rubin JN, Henry CD, Price JG (1993) The mobility of zirconium and other “immobile” elements during hydrothermal alteration. *Chem. Geol.* 110:29-47.

## S

- Sano Y, Takahata N, Tsutsumi Y, Miyamoto T (2006) Ion microprobe U-Pb dating of monazite with about five micrometer spatial resolution. *Geochemical Journal* 40:597-608.
- Schärer U (1984) The effect of initial  $^{230}\text{Th}$  disequilibrium on young U-Pb ages: the Makalu case, Himalaya. *Earth Planet. Sci. Lett.* 67 : 191-204.
- Schmidt C, Rickers K, Bilderback DH, Huang R (2007) In situ synchrotron-radiation XRF study of REE phosphate dissolution in aqueous fluids to 800°C. *Lithos* 95:87-102.
- Schmidt S, Nagel T, Froitzheim N (2010) A new occurrence of microdiamond-bearing metamorphic rocks, SW Rhodopes, Greece. *Eur. J. Mineral.* 22 : 189-198.
- Schulz B, Brätz H, Bombach K, Krenn E (2007) In situ Th–Pb dating of monazite by 266 nm laser ablation and ICP-MS with a single collector, and its control by EMP analysis. *Angewandte Geologie* 35 : 377-392.
- Seydoux-Guillaume AM, Paquette JL, Wiedenbeck M, Montel JM, Heinrich W (2002) Experimental resetting of the U–Th–Pb systems in monazite. *Chem. Geol.* 191:165-181.
- Seydoux-Guillaume AM, Goncalves P, Wirth R and Deutsch A (2003) TEM study of polyphasic and discordant monazites: site specific specimen preparation using the Focused Ion Beam technique. *Geology* 31: 973-976.
- Seydoux-Guillaume AM, Wirth R, Deutsch A, Schärer U (2004) Microstructure of 24–1928 Ma concordant monazites; implications for geochronology and nuclear waste deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68:2517-2527.



- Seydoux-Guillaume AM, Montel JM, Bingen B, Bosse V, de Parseval P, Paquette JL, Janots E, Wirth R (2012) Low-temperature alteration of monazite: fluid mediated coupled dissolution-precipitation, irradiation damage, and disturbance of the U-Pb and Th-Pb chronometers. *Chem. Geol.* 330-33:140-158.
- Seghedi I, (2010) Miocen-recent magmatism and geodynamic processes in the Carpathian-Pannonian region, relations with Balkan and Aegen region. *Geologica Balcanica* 38.1-2, XIX Congress of the Carpathian- Balkan geological association, pp 9-10.
- Sindern S, Gerdes A, Ronkin YL, Dziggel A, Hetzel R, & Schulte BA (2012) Monazite stability, composition and geochronology as tracers of Paleoproterozoic events at the eastern margin of the East European Craton (Taratash complex, Middle Urals). *Lithos* 132-133:82-97.
- Smith HA, Barreiro B (1990) Monazite U-Pb dating of staurolite grade metamorphism in pelitic schists. *Contrib. Mineral. Petrol.* 105: 602-615.
- Smith HA and Giletti BJ (1997) Lead diffusion in monazite. *Geochim Cosmochim Ac* 61:1047-1055.
- Spear FS (2010) Monazite–allanite phase relations in metapelites. *Chem Geol.* 279:55-62.
- Spear FS, Pyle JM (2000) Apatite, monazite, xenotime in metamorphic rocks. *Rev. Min. Geoch.* 48:293-335.
- Spear FS, Pyle JM (2002) Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks, reviews in mineralogy and geochemistry, phosphates: geochemical, geobiological, and materials importance. *Mineral. Soc. Am.* 48:523–558.
- Spear FS, Pyle JM, Cherniak D (2009) Limitations of chemical dating of monazite. *Chem. Geol.* 266(3-4), 218–230.
- Stacey JS, Kramer JD (1975) Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 26, 207–221.
- Stern R, Fletcher IR, Rasmussen B, McNaughton NJ, Griffin BJ (2005). Ion microprobe (NanoSIMS 50) Pb-isotope geochronology at <5µm scale. *International Journal of Mass Spectrometry*, 244(2-3), 125–134.
- Stern R, Berman R (2001) Monazite U–Pb and Th–Pb geochronology by ion microprobe, with an application to in situ dating of an Archean metasedimentary rock. *Chem. Geol.* 172:113-130.
- Suzuchi K, Adachi M (1991) Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsubonosawa paragneiss in the South Kitakami terrane, northeast japan, revealed by the chemical Th-U-total Pb isochron ages of monazite, zircon and xenotime. *Geochim. J.* 25:357-376.
- Suzuki K, Adachi M, Kajizuka I (1994) Electron microprobe observations of Pb diffusion in metamorphosed detrital monazites. *Earth. Planet Sci Lett.* 128 : 391-405.
- Szabó C, Harangi S, Csontos L (1992) Review of Neogene and Quaternary volcanism of the Carpathian-Pannonian region, *Tectonophysics* 208: 243-256.

## T

- Takahata N, Tsutsumi Y, Sano Y (2008) Ion microprobe U-Pb dating of zircon with a 15 micrometer spatial resolution using NanoSIMS. *Gondwana research.* 14: 587-596.
- Tartèse R, Boulvais P, Poujol M, Chevalier T, Paquette JL, Ireland TR, Deloule E (2011) Mylonites of the South Armorican Shear Zone: Insights for crustal-scale fluid flow and water–rock interaction processes. *J. Geodyn.* 56-57:86-107.
- Tartèse R (2011) Caractérisation et datation des circulations de fluides dans le Cisaillement Sud Armoricaïn (Massif Armoricaïn, France). Thèse Rennes. 295 p.
- Taylor HP (1968a) The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. *Contrib Mineral Petr* 19:1-71.
- Terry MP, Robinson P, Hamilton MA, Jercinovic MJ (2000) Monazite geochronology of UHP and HP metamorphism, deformation, and exhumation, Nordoyane, Western Gneiss Region, Norway. *Am. Mineral.* 85:1651-64.
- Teufel S, Heinrich W (1997) Partial resetting of the U–Pb isotope system in monazite through hydrothermal experiments: an SEM and U–Pb isotope study. *Chem Geol* 137:273–281.

- Tiepolo M (2003) In situ Pb geochronology of zircon with laser ablation-inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry. *Chem Geol* 141:1-19.
- Townsend KJ, Miller CF, D'Andrea JL, Ayers JC, Harrison TM and Coath CD (2001) Low temperature replacement of monazite in the Ireteba granite, Southern Nevada: geochronological implications. *Chem Geol* 172:95–112.
- Turpaud P (2006) Characterization of igneous terranes by zircon dating: implications for the UHP relicts occurrences and suture identification in the Central Rhodope, Northern Greece. PhD Thesis, Univ. Johannes Gutenberg, Mainz, Germany, 107 p.
- Turpaud P, Reischmann T (2010) Characterization of igneous terranes by zircon dating: implications for UHP occurrences and suture identification in the Central Rhodope, northern Greece. *Int. J. Earth Sci.* 99:567-591.

## U

- Ulianov A, Müntener O, Schaltegger U, Bussy F (2012) The data treatment dependent variability of U-Pb zircon ages obtained using mono-collector, sector field, laser ablation ICPMS. *J. Anal. Atom. Spec.* DOI: 10.1039/c2ja10358c

## V

- van Achterbergh E, Ryan CG, Jackson SE, Griffin W (2001) Data reduction software for LA-ICP-MS. In: Sylvester, P. (Ed.), *Laser ablation-ICP-MS in the Earth Science*. Mineralogical Association of Canada 29:239–243.
- Vernon RH (1979) Formation of late sillimanite by hydrogen metasomatism (base-leaching) in some high-grade gneisses, *Lithos* 12:43-152.
- Villa IM (1988) Isotopic closure. *Terra Nova* 10:42-47.
- Vitel G, Bandet Y, Gonord H (1994) Âge saxonien des rhyolites du Velay Central (Massif Central). Implications tectoniques. *RST*, 1994, 66.
- Vry, J. K., & Baker, J. a. (2006). LA-MC-ICPMS Pb–Pb dating of rutile from slowly cooled granulites: Confirmation of the high closure temperature for Pb diffusion in rutile. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70:1807–1820.

## W

- Watson, E. B., Wark, D. a., & Thomas, J. B. (2006). Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contrib. Miner. Petr.* 151: 413–433.
- Wawrenitz N, Krohe A, Rhede D, Romer R (2012) Dating rock deformation with monazite: the impact of dissolution precipitation creep. *Lithos* 132–135:52–74.
- Wetherill GW (1956) Discordant Uranium-Lead ages. *Trans. AGU.* 37:320-336.
- Weber WJ, Ewing RC, Catlow CRA, Diaz de la Rubia T, Hobbs LW, Kinshita C, Matzke HJ, Motta AT, Nastasi M, Salje EHK, Vance ER, Zinkle SJ (1998). Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium. *Journal of Material Research* 13:1434-1484.
- Wiedenbeck M, Allé P, Corfu F, Griffin WL, Meier M, Oberli F, von Quadt A, Roddick JC, Spiegel W, (1995) Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. *Geostand. Newsl*, 19/1: 1-23.
- Wing B, Ferry JM, Harrison TM (2003) Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology. *Contrib. Mineral. Petrol.* 145:228–250.
- Williams ML, Jercinovic MJ, Terry M (1999) High resolution « age » mapping, chemical analysis, and chemical dating of monazite using the electron microprobe : a new tool for tectonic analysis. *Geology* 27: 1023-26.
- Williams ML, Jercinovic MJ, Hetherington CJ (2007) Microprobe monazite geochronology: understanding geologic processes by integrating composition and chronology. *Annual Review of Earth Planet Sci Lett* 35:137–175.
- Williams ML, Jercinovic M, Harlov DE, Budzin B, Hetherington CJ (2011) Resetting monazite ages during fluid-related alteration. *Chem Geol* 283:218-225.

Williamson BJ, Downes H, Thirwall MF (1992) The relationships between crustal magmatic underplating and granites genesis: an example from the Velay granite complex, Massif Central, France. *Trans R Soc Edinburgh Earth Sci* 83:235-245.

Wood SA (1990) The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chem Geol* 88:99-125.

## Y

Yuan HL, Gao S, Dai MN, Zong CL, Günther D, Fontaine GH, Liu XM, Diwu CR (2008) Simultaneous determinations of U–Pb age, Hf isotopes and trace element compositions of zircon by excimer laser-ablation quadrupole and multiple-collector ICP-MS. *Chem. Geol.* 247: 100-118.

## Z

Zachos S, Dimadis E (1983) The geotectonic position of the Skaloti-Echinos granite and its relationship to the metamorphic formations of Greek Western and Central Rhodope. *Geologica Balcanica* 13(5), 17-24.

Zack T, von Eynatten H, Kronz A (2004) Rutile geochemistry and its potential use in quantitative provenance studies. *Sedimentary Geology*, 171: 37–58.

Zhu XK, O'Nions RK (1999a) Zonation of monazite in metamorphic rocks and its implications for high temperature thermochronology: a case study from the Lewisian terrain. *Earth Planet. Sci. Lett.* 171:209–220.

Zumholz K, Hansteen T, Hillion F, Horreard F, Piatkowski U (2006) Elemental distribution in cephalopod statoliths: NanoSIMS provides new insights into nano-scale structure. *Reviews in Fish Biology and Fisheries* 17: 487–491.

# Annexes

# **Sensitivity enhancement in laser ablation ICP-MS by nitrogen addition to carrier gas coupled to interface upgraded pumping:**

## **Application to radiometric dating of U-Th-bearing minerals.**

Jean-Louis Paquette<sup>1abc</sup>, Jean-Luc Piro<sup>1abc</sup>, Jean-Luc Devidal<sup>1abc</sup>, Sébastien Sanac<sup>2</sup>, Yolande Abdelnour<sup>2</sup>, Valérie Bosse<sup>1abc</sup> & Amélie Didier<sup>1abc</sup>.

<sup>1a</sup>Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France;

<sup>1b</sup>CNRS, UMR6524, LMV, F-63038 Clermont-Ferrand, France;

<sup>1c</sup>IRD, R 163, LMV, F-63038 Clermont-Ferrand, France;

<sup>2</sup>Agilent Technologies, 3 avenue du Canada, ZA Coutaboeuf, 91978 Les Ulis, France.

### **Abstract**

The effect of nitrogen addition to the central gas flow in excimer LA-ICP-MS was investigated. We demonstrated a *ca.* 350% enhanced sensitivity for heavy elements when low volumes of nitrogen were added to the Ar-He carrier gas downstream from the ablation cell systematically associated with improved pumping at the quadrupole ICP-MS interface. The usefulness of such an improvement in earth sciences is evidenced when low detection limits are required such as in situ U-Th-Pb minerals dating.

### **Introduction**

Laser ablation systems coupled to ICP-MS represent a well-known in situ analytical technique for many applications in Earth Sciences [1]. Among them, dating U-Th-bearing minerals such as zircon is now used worldwide [2]. A significant gain of sensitivity provides lower detection limits, precise measurements of isotope ratios and allowed the analysis of young minerals with sub-ppm amount of radiogenic Pb while preserving high spatial resolution. Additionally, the reduction of the laser beam fluency and/or repetition rate favours the decrease of the U-Pb and Th-Pb elemental fractionations and consequently improves the quality of the data.

Numerous ways have been investigated to enhance the sensitivity of LA-ICPMS instruments. A better U-Th-Pb sensitivity can easily be obtained with Agilent 7500 ICP-MS by tuning the omega lenses in

order to strongly favour the heavy masses at the expense of the low masses. The impact of additional gasses such H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub> [3, 4, 5] has also been extensively studied. Conclusions are sometimes divergent, partly due to differences between instruments, tuning configurations and feeder of gas systems. A pioneer article on U-Pb zircon dating by LA-ICP-MS [6] reported an enhanced pumping associated with the introduction of a small quantity of nitrogen into the carrier gas.

The target of this study consists in optimizing the LA-ICP-MS operating conditions for U-Th-Pb in-situ dating in geosciences. Our analytical constraints were increasing the signal intensity at heavy masses, without degrading the background and the production of oxides. Our strategy was to systematically test nitrogen addition with or without using an enhanced pumping system at the ICP-MS interface.

## Instrumentation

The experiments were carried out using an Agilent 7500 ICP-MS (Agilent Technologies Japan) equipped with high sensitivity cs lenses. The standard interface primary pumping device (Edwards E1M18 pump: 18m<sup>3</sup>/hr flow) was magnified by the addition of a second similar rotary pump serially connected to the first one. Its impact on the interface pressure of the ICP-MS was monitored by means of a manometer. This pumping device was set in order to obtain the highest signal intensity, resulting in a decrease of the expansion chamber pressure from 320 Pa to 220 Pa. The ICP-MS was coupled to a Resolution M50E (Resonetics, Nashua, USA) excimer 193 nm laser ablation system [7]. Nitrogen

was added to the carrier gas downstream from the ablation cell using a T junction and regulated by a mass flow controller (Sierra Instruments). <sup>238</sup>U isotope intensity measurements were carried out on a 44 μm-wide raster running at 3 μm/s speed with a repetition rate of 10 Hz and a fluency of 15 J/cm<sup>2</sup>, while ablating the NIST 612 SRM glass reference material. Such powerful parameters are not suitable for multi-spot U-Pb zircon dating. Consequently, analyses of 91500, GEMOC GJ-1 and Mud Tank zircon reference materials were performed using a 33 μm spot-size, 6 J/cm<sup>2</sup> fluency and repetition rate of 3 Hz in order to minimize inter-element fractionation.

## Results on NIST 612 reference material

Results are expressed as a signal enhancement factor corresponding to the background corrected signal intensity normalized to the starting signal intensity acquired in pure argon + helium carrier gas measured prior to additional pumping and nitrogen addition. Thus, this enhancement factor is free of any signal drift during the analytical session. Only <sup>238</sup>U gain is reported for readability, but the experiments showed similar gains for <sup>232</sup>Th, <sup>208</sup>Pb and <sup>204</sup>Hg.

Simple nitrogen addition to the carrier gas does not provide any substantial gain on <sup>238</sup>U signal intensity which slowly decreased (Fig. 1). When the secondary pump is activated without nitrogen flux, the <sup>238</sup>U signal intensity jumped from a ratio of 1.0 to 1.5. When nitrogen is added, the

increase of signal intensity reached a significant maximum gain of about 3.5 times for a nitrogen flux of 2.5-4 ml/min (Fig. 1). The <sup>248</sup>ThO/<sup>232</sup>Th oxide rate remains close to 0.3 % for optimal nitrogen flux. For higher nitrogen addition, the <sup>238</sup>U signal slowly decreased. Tuning the focus and extraction lenses of the instrument as well as the Ar and He flow rates during the experiments had no favorable effect on signal intensity. Additionally, a significant gain of intensity is also observed for the whole mass spectrum when tuning parameters are adapted.

Addition of nitrogen coupled to pumping was also tested with the Agilent 7700 and 8800 ICP-MS. The gains were similar to those described for the Agilent 7500cs.

## Results on 91500, GEMOC GJ-1 and Mud Tank zircon reference materials

The 91500 zircon reference material was selected to standardize the two others because this is one of the best characterized geochemical reference materials for microanalysis [8]. It contains moderate U

and Pb concentrations, 81 and 15 ppm respectively. GEMOC GJ-1 (grain #61) displays higher U and Pb contents, 224 and 20 ppm respectively [2]. Mud Tank zircon megacryst is more heterogeneous [2] (U and

Pb concentrations ranging from 6 to 36 ppm and 0.7 to 4.4 ppm respectively). We applied the same procedure to the zircon standards than to the NIST 612 SRM glass reference material but using the moderate laser operating conditions previously described. Figure 2 shows time resolved profiles of  $^{238}\text{U}$  during laser firing, with different  $\text{N}_2$  fluxes and pumping conditions. Starting from a basic profile without any gas and pumping addition, the signal intensity is moderately increased by single nitrogen addition but significantly jump to a factor of two in case of single enhanced pumping. Combining nitrogen and enhanced pumping, the  $^{238}\text{U}$  signal intensity becomes four times higher than the

reference one. These values are broadly similar to those previously obtained on the NIST 612 glass reference material. Consequently, when applying the nitrogen addition and enhanced pumping to natural zircon, a similar gain of intensity higher than 350% is also observed.

Twenty consecutive analyses of the GEMOC GJ-1 and Mud Tank zircon reference materials provide precise ages of  $605.9 \pm 3.0$  Ma (Fig. 3a) and  $729.9 \pm 4.2$  Ma (Fig. 3b), respectively. Both results are in good agreement with  $608.5 \pm 1.5$  Ma [2] and  $732 \pm 5$  Ma [9] published reference age values.

## Conclusion

We demonstrated that the association of both parameters, small volume nitrogen addition responsible for the increase of ions formation and the enhanced pumping allowing a better transmission of ions at the interface level, provide a gain of the instrument's sensitivity better than 350%. Enhanced interface pumping alone moderately increases the signal intensity, whereas the single addition of small volumes of nitrogen has weak effect.

The addition of nitrogen mostly produces thermal [e.g. 3, 10, 11] and

geometric [12] effects on the plasma and consequently improves the vaporization of particles and possibly ensures better ionization efficiency. The combination of mixed gas plasma and interface over-pumping is not a new approach, but it was never studied systematically. The complete understanding of this complex interaction requires further investigations. This high signal level allowed us to date Archean zircons in petrographic thin sections with only 5-10  $\mu\text{m}$  laser spot size [13] as well as very young and radiogenic Pb-depleted Quaternary zircon crystals [14].

## References

1. **Sylvester P.J. (2001)** - Laser-ablation-ICPMS in the Earth Sciences. Principles and Applications. Mineralogical association of Canada Short Course Series, Paul Sylvester (ed), 29, 243p.
2. **Jackson S.E., Pearson N.J., Griffin W.L. and Belousova E. (2004)** - The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. *Chemical Geology*, 211, 47-69.
3. **Hu Z., Gao S., Liu Y., Hu S., Chen H. and Yuan H. (2008)** - Signal enhancement in laser ablation ICP-MS by addition of nitrogen in the central channel gas. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23, 1093-1101.
4. **Guillong M. and Heinrich C.A. (2007)** - Sensitivity enhancement in laser ablation ICP-MS using small amounts of hydrogen in the carrier gas. *Journal of Analytical Atomic spectrometry*, 22, 1488-1494.

5. **Fliegel D., Frei C., Fontaine G., Hu Z., Gao S. and Günther D. (2011)** - Sensitivity improvement in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry achieved using a methane/argon and methanol/water/argon mixed gas plasma. *Analyst*, 136, 4925-4934.
6. **Hirata T. and Nesbitt R.W. (1995)** - U-Pb isotope geochronology of zircon: evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 2491-2500.
7. **Müller W., Shelley M., Miller P. and Broude S. (2009)** - Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell. *Journal of Analytical Atomic spectrometry*, 24, 209-214.
8. **Wiedenbeck M., Alle P., Corfu F., Griffin W.L., Meier M., Oberli F., von Quadt A., Roddick J.C. and Spiegel W. (1995)** - Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace elements and REE analyses. *Geostandard Newsletter*, 19, 1-23.
9. **Black L.P. and Gulson B.L. (1978)** - The age of the Mud Tank carbonatite, Strangways Range, Northern Territory. *BMR Journal of Australian Geology and Geophysics*, 3, 227-232.
10. **Choot E.H. and Horlick G. (1986)** - Vertical spatial emission profiles in Ar-N<sub>2</sub> mixed gas inductively coupled plasmas-I. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 41, 889-906.
11. **Durrant S.F. (1994)** - Feasibility of improvement in analytical performance in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) by addition of nitrogen to the argon plasma. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 349, 768-771.
12. **Eggins S.M., Grün R., McCulloch M.T., Pike A.W.G., Chappell J., Kinsley L., Mortimer G., Shelley M., Murray-Wallace C.V. Spötl C. and Taylor L. (2005)** - In situ U-series dating by laser ablation multi-collector ICPMS: new prospects for quaternary geochronology. *Quaternary Science Reviews*, 24, 2523-2538.
13. **Rizo H., Boyet M., Blichert-Toft J., O'Neil J., Rosing M. and Paquette J.L. (2012)** - The elusive Hadean enriched reservoir revealed by <sup>142</sup>Nd deficits in Isua Archean rocks. *Nature*, 491, 96-100.
14. **Hurai V., Paquette J.L., Huraiová M. and Sabol M. (2012)** - U-Pb geochronology of zircons from fossiliferous sediments of the Hajnáčka I maar (Slovakia) – type locality of the MN16a biostratigraphic subzone. *Geological Magazine*, 149, 989-1000.



## Figure captions

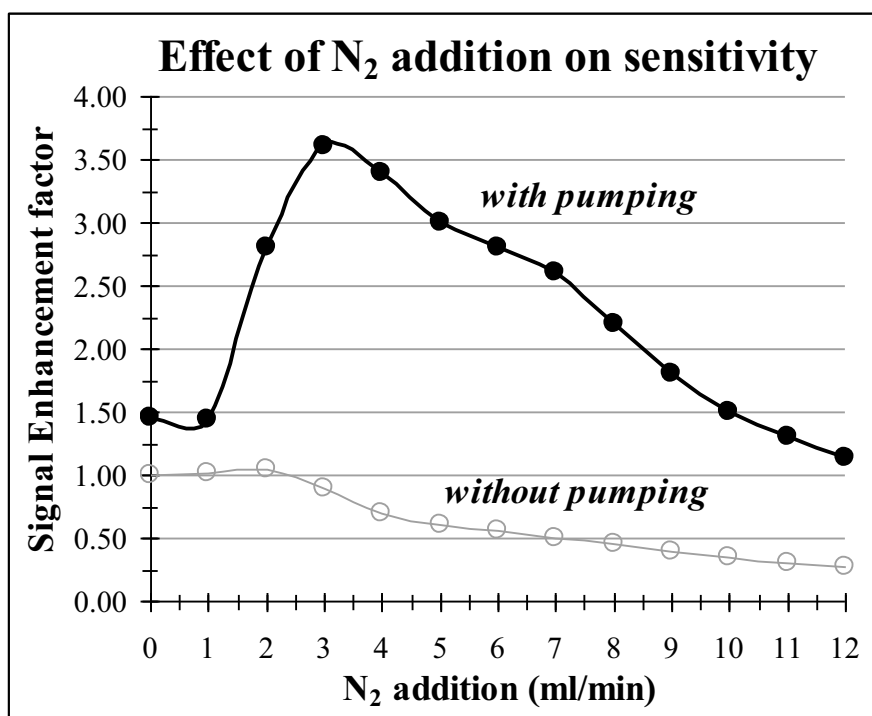
Figure 1: Signal enhanced factor for uranium as a function of N<sub>2</sub> addition relative to pure He-Ar flow. The maximum sensitivity is obtained for a N<sub>2</sub> flow rate between 2.5 and 3.5 ml/min.

Figure 2: Signal profiles for the 91500 zircon reference material during 60s spot analyses.

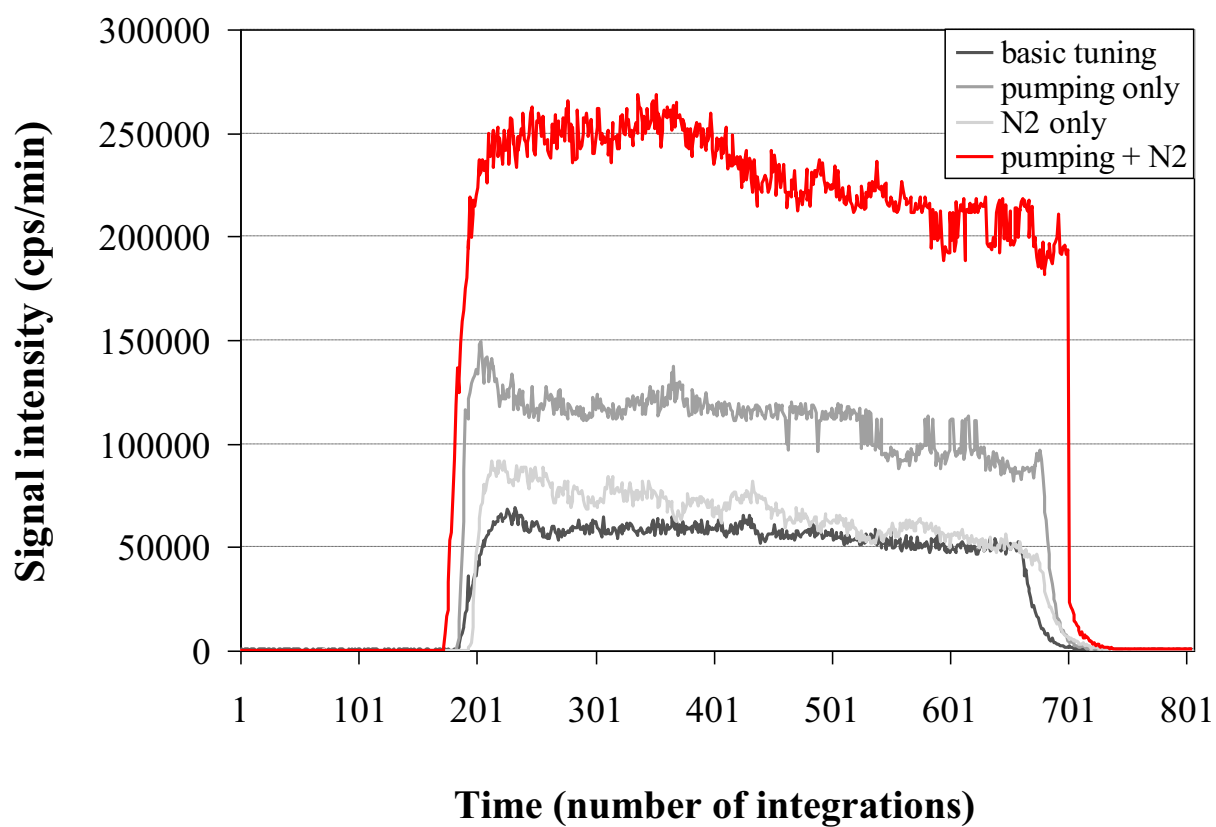
Figure 3:  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  vs.  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  Concordia diagrams for the A) GEMOC GJ-1 and B) Mud Tank zircon standards.

## Table content

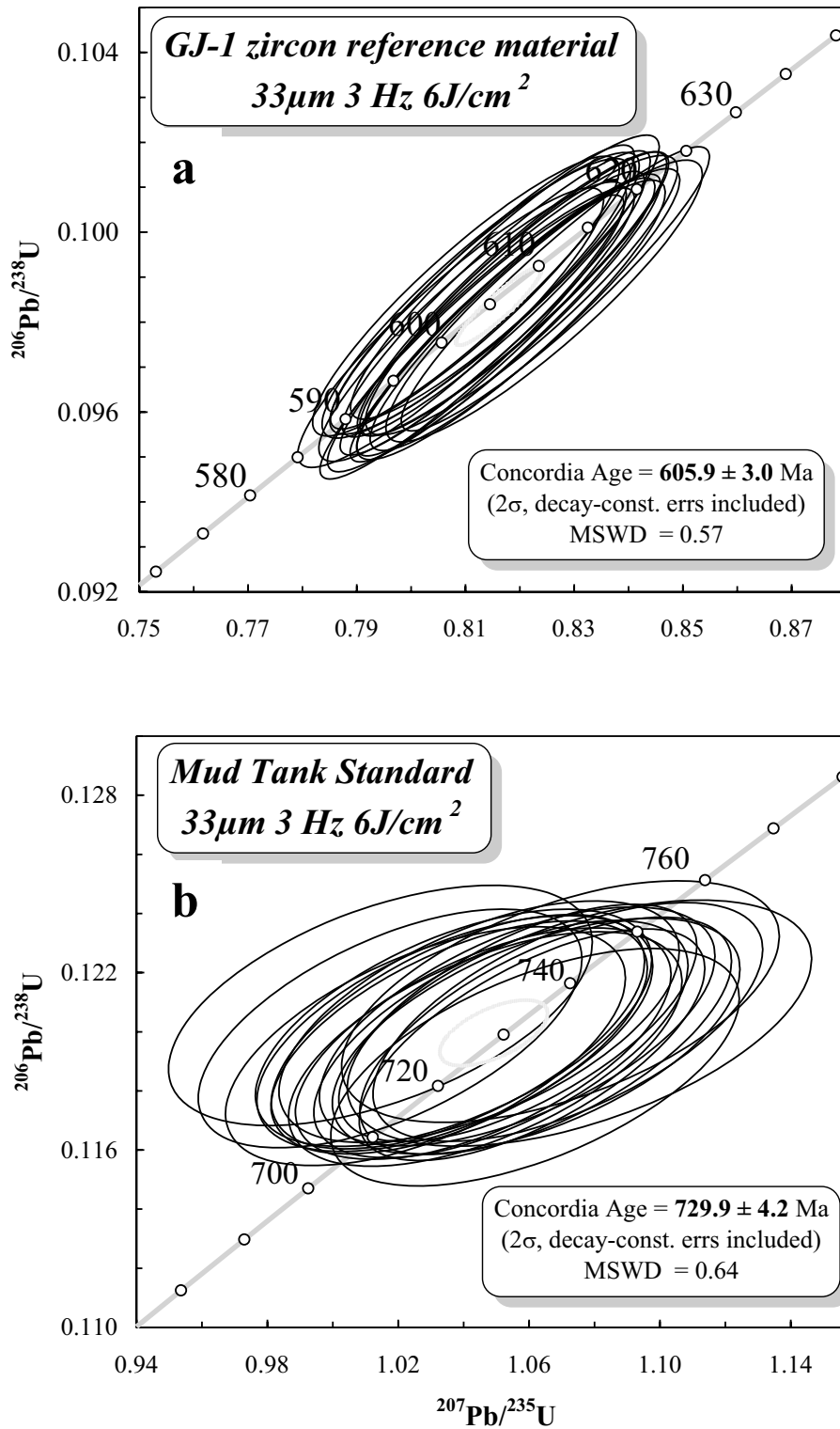
Table 1: Operating parameters for laser ablation system and ICP-MS.



**Figure1:** Signal enhanced factor for uranium as a function of N<sub>2</sub> addition relative to pure He-Ar flow. The maximum sensitivity is obtained for a N<sub>2</sub> flow rate between 2.5 and 3.5 ml/min.



**Figure 2:** Signal profiles for the 91500 zircon reference material during 60s spot analyses.



**Figure 3:**  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  vs.  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  Concordia diagrams for the A) GEMOC GJ-1 and B) Mud Tank zircon standards.

<b>Laser ablation system</b>	
Make, Model & type	Resonetics/M-50E 193nm, Excimer
Ablation cell & volume	Laurin Cell ® two volumes cell, Laurin Technic Ltd., volume ca. 1-2 cm <sup>3</sup>
Laser wavelength	193 nm
Pulse width	< 4 ns
Fluency	6 and 15 J.cm <sup>-2</sup>
Repetition rate	3 and 10 Hz
Spot size	33 and 44 µm
Sampling mode / pattern	Single spot, multi spot or ablation path
Carrier gas	100% He, Ar make-up gas and N <sub>2</sub> combined using the Squid® device from RESolution Instruments.
Cell carrier gas flow	0.70 l/min
<b>ICP-MS Instrument</b>	
Make, Model & type	Agilent 7500cs, Q-ICP-MS
Sample introduction	Via conventional tubing
RF power	1350W
Make-up gas flow	0.87 l/min Ar
Plasma gas flow	16 l/min
Sampling depth	5 mm
Detection system	Single collector secondary electron multiplier operating in dual mode
Sensitivity	30,000 cps/ppm U (15J/cm <sup>2</sup> , 44µm, 10Hz, 3µm/s)
Dead time	35 ns

**Table 1:** *Operating parameters for laser ablation system and ICP-MS.*

## Chapitre 2

### Annexes 2-A : Composition chimique de Moacyr.

#### *Analyses chimiques de Moacyr - microsonde électronique*

(en wt.%)

CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
<i>Cette étude</i>													
0.45	0.72	1.02	14.45	30.33	3.51	10.86	1.99	0.75	28.38	0.14	0.09	6.15	98.75
0.40	0.63	1.22	14.37	30.05	3.60	10.47	2.01	1.04	28.13	0.16	0.17	6.99	99.14
0.41	0.67	1.04	14.48	29.99	3.18	10.72	2.06	1.22	28.47	0.19	0.16	6.45	99.04
0.31	0.75	1.28	14.19	29.94	3.31	10.83	2.09	0.90	28.13	0.18	0.19	7.31	99.43
0.31	0.69	1.35	14.13	29.72	3.18	10.25	2.06	1.07	28.16	0.17	0.20	7.14	98.43
0.30	0.71	1.31	14.14	29.61	3.51	11.11	2.24	0.95	28.02	0.17	0.17	7.31	99.56
0.31	0.70	1.30	14.17	29.77	3.10	10.50	1.98	1.03	28.09	0.18	0.18	7.16	98.47
0.33	0.72	1.33	14.25	29.55	3.63	10.82	2.06	1.00	28.32	0.17	0.17	7.11	99.45
0.32	0.70	1.35	14.06	29.72	3.23	10.99	2.25	0.85	28.23	0.17	0.24	7.20	99.31
0.32	0.68	1.29	14.16	29.68	3.16	10.82	2.05	0.85	28.45	0.16	0.21	7.21	99.03
0.32	0.69	1.30	14.09	29.46	3.15	10.91	2.18	1.18	28.09	0.15	0.20	7.24	98.95
0.30	0.73	1.30	14.15	29.57	3.19	10.89	2.33	0.99	28.32	0.17	0.20	7.18	99.31
0.31	0.76	1.36	14.03	29.84	3.40	11.01	2.18	0.88	28.60	0.17	0.19	7.21	99.93
0.32	0.70	1.33	13.98	29.85	3.46	10.66	1.99	1.14	28.23	0.19	0.15	7.34	99.33
0.33	0.69	1.33	13.97	29.56	3.28	10.65	2.02	1.07	28.09	0.19	0.20	7.29	98.65
0.32	0.65	1.26	14.23	29.77	3.24	10.91	2.10	1.34	28.35	0.15	0.16	7.28	99.77
0.39	0.65	1.33	14.16	29.57	3.55	10.57	1.87	0.97	28.09	0.18	0.19	7.40	98.83
0.45	0.73	1.25	14.18	29.78	3.31	10.53	1.99	1.01	28.13	0.19	0.18	7.22	98.87
0.43	0.72	1.24	14.17	29.91	3.48	10.98	2.15	1.16	28.03	0.18	0.15	7.04	99.54
0.42	0.69	1.32	14.12	29.82	3.43	10.87	1.97	1.00	27.98	0.19	0.19	7.29	99.18
0.32	0.67	1.32	14.07	29.64	3.50	10.97	2.40	0.81	28.13	0.15	0.22	7.41	99.60
0.32	0.70	1.34	14.27	29.75	3.42	10.96	2.25	1.25	28.09	0.17	0.21	7.19	99.92
0.32	0.73	1.27	14.21	29.85	3.25	10.70	2.01	0.99	28.17	0.19	0.14	7.19	99.03
0.35	0.68	1.33	14.14	29.84	3.43	10.49	1.99	1.18	27.87	0.17	0.18	7.20	98.85
0.32	0.66	1.34	13.99	29.87	3.48	10.38	2.24	1.25	27.98	0.20	0.19	7.30	99.19
0.34	0.79	1.38	14.20	29.64	3.29	10.65	2.20	0.90	27.95	0.18	0.20	7.72	99.42
0.34	0.74	1.37	14.16	29.78	3.38	11.24	2.08	0.87	28.07	0.20	0.23	7.60	100.07
0.33	0.68	1.37	14.18	29.70	3.25	10.32	2.17	0.92	27.99	0.16	0.14	7.68	98.90
0.33	0.74	1.38	14.03	29.64	3.32	10.58	1.88	0.86	28.06	0.20	0.21	7.57	98.80
0.33	0.75	1.37	13.98	29.66	3.08	11.03	2.17	0.94	27.97	0.20	0.20	7.77	99.45
0.29	0.73	1.43	14.07	29.45	3.27	10.47	2.09	1.05	28.07	0.20	0.30	7.70	99.11
0.32	0.72	1.46	14.01	29.59	3.38	10.45	2.20	1.05	28.27	0.19	0.19	7.59	99.44
0.32	0.70	1.41	13.95	29.69	3.33	11.04	2.17	1.02	28.10	0.19	0.21	7.74	99.87
0.31	0.67	1.42	14.23	29.62	3.32	10.83	2.12	1.00	28.01	0.21	0.24	7.65	99.63
0.31	0.67	1.40	14.15	29.47	3.36	10.83	2.15	1.10	27.88	0.22	0.23	7.62	99.39
0.33	0.63	1.42	14.10	29.65	3.38	10.59	2.11	1.09	28.08	0.16	0.22	7.64	99.39

**Analyses chimiques de Moacyr (suite) - microsonde électronique**

CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
<b>Cette étude</b>													
0.30	0.75	1.37	13.89	29.70	2.93	10.98	1.89	0.84	28.19	0.17	0.22	7.45	98.67
0.32	0.75	1.44	14.15	29.58	3.70	10.70	2.32	1.12	28.01	0.21	0.20	7.59	100.08
0.34	0.76	1.32	14.17	29.72	3.61	10.89	1.85	1.22	28.10	0.18	0.17	7.28	99.61
0.28	0.78	1.34	14.25	29.71	3.34	10.87	1.89	0.89	28.24	0.19	0.23	7.25	99.27
0.32	0.76	1.32	14.21	29.80	3.24	10.79	2.28	0.87	28.16	0.18	0.18	7.26	99.37
0.30	0.72	1.33	14.34	29.83	3.25	10.55	2.47	0.84	28.23	0.21	0.19	7.38	99.63
0.31	0.70	1.27	14.23	29.95	3.45	10.79	1.96	1.03	28.16	0.19	0.26	7.18	99.47
0.31	0.76	1.33	14.18	29.76	3.47	10.66	2.21	1.13	27.98	0.16	0.20	7.12	99.25
0.34	0.71	1.30	14.22	29.82	3.85	11.01	1.84	0.99	28.01	0.15	0.16	7.25	99.64
0.32	0.71	1.29	14.21	29.77	3.45	10.64	1.91	1.03	28.16	0.19	0.18	7.15	99.01
0.32	0.71	1.30	14.22	29.98	3.44	10.74	1.96	0.98	28.11	0.19	0.19	7.13	99.27
0.41	0.72	1.41	14.13	29.48	3.35	10.56	2.20	0.89	27.87	0.19	0.22	7.69	99.03
0.42	0.73	1.38	13.93	29.50	3.14	10.75	2.09	0.95	28.38	0.21	0.26	7.40	99.03
0.44	0.77	1.29	13.94	29.33	3.27	10.47	1.96	1.03	28.09	0.18	0.22	7.49	98.36
0.42	0.79	1.32	14.05	29.60	3.07	10.46	2.14	1.06	27.91	0.16	0.14	7.30	98.31
0.42	0.82	1.40	14.03	29.91	3.37	10.70	2.18	0.84	27.97	0.18	0.14	7.63	99.50
0.41	0.69	1.34	14.01	29.60	3.26	10.62	1.96	1.08	27.71	0.20	0.13	7.50	98.43
0.42	0.76	1.36	14.18	29.77	3.46	10.86	1.86	1.25	27.91	0.22	0.17	7.52	99.64
0.44	0.71	1.28	13.87	28.95	3.39	10.58	2.12	0.89	28.14	0.17	0.22	7.07	97.72
0.43	0.82	1.46	13.37	28.07	3.29	10.14	1.88	1.26	27.99	0.19	0.23	7.82	96.85
0.43	0.72	1.39	13.97	29.18	3.22	10.39	2.02	1.40	27.89	0.21	0.23	7.38	98.34
0.44	0.80	1.22	14.15	29.66	3.28	10.60	1.95	0.83	28.27	0.12	0.21	7.17	98.60
0.40	0.74	1.38	13.93	29.51	3.40	9.98	2.21	1.14	28.04	0.18	0.20	7.38	98.37
0.43	0.87	1.36	14.17	29.41	3.51	10.58	1.98	1.05	27.62	0.19	0.25	7.78	99.08
0.41	0.73	1.37	14.07	29.60	3.47	10.42	2.12	1.14	27.77	0.20	0.16	7.78	99.13
0.43	0.71	1.36	14.33	29.72	3.31	10.71	2.06	1.01	28.16	0.17	0.20	7.40	99.45
0.43	0.78	1.45	13.86	29.29	3.51	10.56	2.11	1.10	28.10	0.17	0.20	7.90	99.36
0.42	0.76	1.41	13.63	29.02	3.21	10.07	1.75	1.12	28.16	0.20	0.20	7.78	97.65
0.42	0.75	1.31	14.13	29.61	3.53	10.62	2.02	1.08	28.23	0.18	0.16	7.42	99.37
0.44	0.82	1.36	14.27	29.60	3.40	10.31	1.93	1.18	27.80	0.16	0.25	7.63	99.04
<b>Seydoux-Guillaume et al. (2002)</b>													
0.44	0.71	1.42	14.51	30.59	3.14	10.20	2.05	0.94	27.81	0.16	0.13	6.92	99.18
0.41	0.73	1.14	14.40	30.20	2.96	9.74	2.04	0.82	27.62	0.13	0.15	6.75	97.64
<b>Dumond et al. (2008)</b>													
0.48	1.44	1.36	14.32	29.20	3.06	11.29	3.06	0.89	28.13	0.16	0.08	7.33	100.80
0.48	1.43	1.35	13.66	27.72	2.94	10.79	2.94	0.96	28.31	0.17	0.08	7.37	98.20
0.48	1.44	1.41	13.71	27.83	2.98	10.83	2.98	0.95	28.67	0.16	0.06	7.33	98.83
0.46	1.43	1.39	14.61	29.66	3.10	11.52	3.10	0.83	28.38	0.16	0.07	7.18	101.89
0.46	1.45	1.41	14.39	29.33	3.11	11.31	3.11	0.97	28.90	0.16	0.07	7.15	101.82
0.47	1.46	1.40	14.47	29.16	3.12	11.34	3.12	1.02	28.80	0.16	0.07	7.23	101.82

---

**Analyses chimiques de Moacyr (suite) - microsonde électronique**


---

CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
-----	-------------------------------	------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	-------------------------------	-----	-----------------	------------------	-------

**Dumond et al. (2008)**

0.46	1.43	1.43	14.04	29.37	3.11	11.23	3.11	0.99	28.30	0.16	0.06	7.28	100.97
0.46	1.43	1.42	14.42	30.31	3.12	11.56	3.12	0.91	28.33	0.16	0.06	7.26	102.56

**Fletcher et al. (2010)**

0.47	0.91	1.43	14.1	30.32	3.15	10.5	1.47	0.33	28.79	0.1	0.1	6.92	101.0
0.48	0.88	1.41	14.1	30.08	3.16	10.46	1.51	0.44	28.71	0.08	0.1	6.84	102.6
0.48	0.88	1.46	14	30.4	3.17	10.35	1.46	0.47	29.45	0.07	0.2	6.78	0.0
0.47	0.87	1.5	13.7	30.11	3.23	10.35	1.46	0.24	28.66	0.13	0.1	7.19	0.0
0.48	0.92	1.42	14.1	30.59	3.44	10.47	1.58	0.31	29.08	0.07	0.1	7.02	98.6
0.48	0.9	1.42	14.2	30.23	3.07	10.44	1.55	0.4	28.93	0.15	0.1	6.98	98.2
0.48	0.95	1.4	14	30.08	3.2	10.63	1.69	0.31	28.86	0.1	0.2	6.95	99.1

**Fletcher et al. (2010)**

0.48	0.91	1.34	14	30.41	3.23	10.34	1.55	0.4	28.05	0.09	0.1	6.90	98.0
0.47	0.87	1.39	14	30.11	3.17	10.43	1.55	0.39	28.93	0.07	0.1	6.78	99.6
0.49	0.94	1.44	13.8	30.2	3.17	10.5	1.62	0.48	28.89	0.11	0.1	7.01	98.9
0.48	0.93	1.49	14.2	30.22	3.09	10.32	1.57	0.35	28.86	0.11	0.1	7.15	98.8



## Annexes 2-B : Composition chimique de Manangoutry.

### *Analyses chimiques de Manangoutry - microsonde électronique*

CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
<b><i>Cette étude</i></b>													
0.95	0.19	2.30	13.47	27.74	3.09	9.48	1.12	0.59	26.78	0.40	0.32	13.70	100.13
0.92	0.23	2.34	13.56	27.61	2.80	9.72	1.09	0.31	26.69	0.36	0.35	13.75	99.73
0.91	0.25	2.28	13.41	27.70	2.84	9.57	1.37	0.51	26.48	0.39	0.26	13.84	99.81
0.96	0.20	2.28	13.39	27.51	2.84	9.43	1.20	0.60	26.65	0.40	0.31	13.57	99.36
0.95	0.18	2.35	13.48	27.75	2.71	10.05	1.06	0.27	26.62	0.40	0.31	13.87	100.00
0.94	0.22	2.23	13.54	27.70	3.25	9.53	0.98	0.56	26.82	0.42	0.27	13.76	100.22
0.93	0.27	2.34	13.50	27.52	2.87	9.68	0.89	0.32	26.61	0.40	0.32	13.94	99.59
0.96	0.23	2.32	13.47	27.75	3.00	9.53	0.80	0.34	26.35	0.40	0.35	13.85	99.35
0.95	0.25	2.29	13.35	27.79	3.00	9.18	1.20	0.53	26.45	0.38	0.27	13.92	99.54
0.93	0.25	2.29	13.60	27.87	2.89	9.65	1.15	0.27	26.43	0.42	0.33	13.88	99.96
0.93	0.24	2.27	13.59	27.97	2.72	9.51	1.27	0.44	26.64	0.38	0.31	13.76	100.02
0.90	0.22	2.21	13.60	27.73	2.88	9.57	1.13	0.36	26.36	0.35	0.33	13.76	99.40
0.95	0.17	2.26	13.48	28.01	2.86	9.28	0.86	0.54	26.49	0.40	0.30	13.76	99.36
0.93	0.17	2.35	13.52	27.87	3.11	9.76	1.15	0.48	26.59	0.38	0.27	13.92	100.50
0.91	0.21	2.25	13.37	28.12	3.00	9.46	1.01	0.21	26.56	0.37	0.28	13.67	99.41
0.91	0.24	2.23	13.50	27.87	2.73	9.76	1.07	0.45	26.46	0.40	0.30	13.87	99.77
0.94	0.24	2.27	13.64	27.88	2.86	9.15	1.08	0.58	26.63	0.38	0.32	13.82	99.78
0.96	0.24	2.43	13.69	27.66	3.02	9.68	1.25	0.40	26.51	0.40	0.29	13.87	100.40
0.98	0.18	2.31	13.48	27.91	2.87	9.55	0.97	0.57	26.69	0.37	0.25	13.81	99.89
<b><i>Oelker et Poitrasson (2002)</i></b>													
0.85	0.17	2.59	14.40	28.10	2.85	9.33	1.02	0.44	26.50	0.31	0.19	13.00	99.80
<b><i>Foster et al. (2002)</i></b>													
0.91	0.21	2.29	11.10	27.70	2.67	9.60	1.27	0.38	25.60	0.35	0.25	13.40	95.70
0.96	0.14	2.59	13.60	28.30	3.12	9.75	1.00	0.39	25.50	0.29	0.19	13.40	98.60
<b><i>Seydoux-Guillaume et al. (2004)</i></b>													
1.03	0.71	2.22	14.04	28.79	2.72	9.15	0.95	0.39	26.46	0.32	0.2	13.25	99.74

## Annexes 2-C : Composition chimique de C83-32.

### *Analyses chimiques de C83-32 - microsonde électronique*

CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
<i>Cette étude</i>													
0.35	0.93	0.60	18.45	31.86	3.15	9.75	1.22	0.79	29.02	0.48	0.08	3.03	99.64
0.40	0.93	0.62	18.12	31.90	3.29	9.61	1.31	0.79	29.15	0.43	0.12	3.04	99.63
0.40	0.91	0.59	18.34	32.05	2.89	9.62	1.35	0.57	29.08	0.45	0.07	3.15	99.41
0.40	0.95	0.64	18.45	31.50	3.03	9.25	1.32	0.96	29.14	0.48	0.08	2.95	99.10
0.35	0.89	0.53	18.55	32.40	3.00	9.67	1.37	0.76	28.98	0.36	0.06	2.45	99.32
0.33	0.70	0.61	18.64	32.01	3.03	9.33	0.91	0.89	28.88	0.44	0.06	3.34	99.12
0.38	0.85	0.48	19.07	32.27	2.98	9.44	0.88	0.91	29.45	0.38	0.03	2.67	99.76
0.37	0.94	0.56	18.07	31.89	2.82	9.50	1.07	0.74	28.75	0.40	0.06	2.90	98.02
0.34	0.94	0.58	18.50	31.85	3.22	9.68	1.08	1.00	29.20	0.42	0.06	2.95	99.78
0.39	1.00	0.56	18.31	31.89	2.91	9.56	1.40	0.88	29.32	0.44	0.06	2.75	99.39
0.39	0.96	0.54	18.32	31.72	3.01	9.72	1.18	0.74	29.20	0.45	0.07	2.86	99.10
0.41	0.97	0.60	18.27	31.85	3.33	9.43	1.14	0.89	29.24	0.50	0.09	3.34	99.99
0.39	0.93	0.57	18.25	31.97	3.22	9.91	1.39	1.03	29.02	0.44	0.11	3.11	100.28
0.42	0.93	0.61	18.24	31.60	2.96	9.65	1.44	0.75	29.33	0.43	0.10	3.19	99.58
0.40	0.93	0.59	18.41	31.77	2.93	9.26	1.25	1.03	29.09	0.45	0.04	3.05	99.14
0.34	0.88	0.56	18.57	31.54	3.44	9.61	1.03	0.75	28.82	0.36	0.08	2.86	98.77
0.15	0.60	0.96	18.64	32.06	2.63	9.82	1.12	1.10	27.91	0.45	0.07	3.73	99.18
0.38	0.89	0.58	18.42	31.77	2.95	9.32	1.06	0.76	29.13	0.43	0.04	2.69	98.37
0.41	0.98	0.64	18.09	31.04	3.08	9.57	1.54	0.90	28.97	0.48	0.12	2.89	98.65
0.47	0.72	0.68	18.42	31.59	2.54	9.84	1.24	0.70	28.89	0.48	0.26	3.75	99.52
0.39	0.83	0.59	18.96	32.17	2.84	9.08	1.17	0.56	28.67	0.42	0.12	3.11	98.84
0.36	0.87	0.49	18.46	32.22	3.04	9.73	1.33	0.89	29.23	0.38	0.11	2.67	99.71
0.36	0.79	0.60	19.26	31.93	3.19	8.95	1.03	0.76	29.10	0.37	0.05	2.73	99.08
0.31	0.78	0.52	18.84	32.46	2.92	9.65	0.91	0.62	29.11	0.37	0.04	2.63	99.13
0.32	0.82	0.47	18.41	32.54	3.27	9.73	1.25	0.87	29.32	0.31	0.08	2.57	99.91
0.34	0.82	0.52	18.67	32.09	2.87	9.72	1.45	0.67	29.11	0.40	0.08	2.60	99.27
0.42	0.97	0.61	18.17	31.45	3.26	9.65	1.32	0.78	29.07	0.49	0.09	3.30	99.53
0.38	0.85	0.61	18.62	32.00	2.66	9.63	1.18	0.50	29.05	0.52	0.08	3.36	99.39
0.42	1.00	0.59	17.91	31.71	2.93	9.78	1.05	0.85	28.70	0.46	0.12	3.22	98.68
0.39	0.82	0.65	18.99	31.98	2.85	9.21	1.31	0.63	28.85	0.42	0.12	3.53	99.69

## Chapitre 3

### Annexe 3-A: Supplementary material S1

*Electron microprobe analyses (wt.%) of secondary minerals from Montasset microgranite.*

*Ap: apatite; Cal: calcite; F: fluorite; Syn: synchysite; Th: thorite*

Mineral	Cal	F	Ap	Syn	Mineral	Syn	Syn	Th	Th
Microgranite	MT	MT	MT	MT	Microgranite	MT	MT	MT	MT
Sample	MTXX6A	MT93-5	MTXX3	MT93-9	Sample	MT93-5	MTXX4	MTXX3	MTXX4
SiO <sub>2</sub>	0.00	0.34	0.54	0.02	SiO <sub>2</sub>	0.02	0.26	19.11	12.76
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.05	0.00	0.00	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.06	0.00	1.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.33	0.01	0.00	CaO	18.23	17.39	2.11	2.48
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	1.62	2.34	1.26
FeO	0.55	0.59	1.91	0.13	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.85	9.45	0.27	0.49
MnO	2.07	0.04	0.76	0.00	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.47	24.70	1.26	1.27
MgO	0.54	0.19	0.11	0.00	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.03	2.90	0.29	0.10
CaO	57.23	64.17	50.23	20.35	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.68	10.84	0.86	0.73
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.01	0.23	0.00	SmO	1.50	1.69	0.59	0.39
K <sub>2</sub> O	0.03	0.01	0.18	0.00	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	0.81	0.79	0.52
F	N.a.	34.27	3.84	10.13	PbO	0.00	0.05	1.44	1.65
Total	60.42	100.00	57.80	30.64	ThO <sub>2</sub>	0.00	0.00	45.65	48.36
					UO <sub>2</sub>	0.08	0.80	1.42	1.46
					Total	72.28	70.51	76.06	72.55

## Annexe 3-B: Supplementary material S2

### Analytical methods

#### *U-Th-Pb dating*

U-Th-Pb geochronology for monazite was conducted by laser ablation inductively coupled plasma spectrometry (LA-ICPMS) at the Laboratoire Magmas et Volcans (LMV), Clermont-Ferrand (France). The analyses involved the ablation of minerals with a Resonetics Resolution M-50 powered by an ultra short pulse ATL Atlex Excimer laser system operating at a wavelength of 193 nm (detailed description in Müller et al., 2009). Spot diameters of 7 µm associated with a 1 Hz repetition rates of were used. The ablated material was transported in helium and then mixed with nitrogen and argon before being injected into the plasma source of an Agilent 7500 cs ICP-MS equipped with a dual pumping system to enhance the sensitivity. The alignment of the instrument and mass calibration were performed before every analytical session using the NIST SRM 612 reference glass by inspecting the  $^{238}\text{U}$  signal and by minimising the  $\text{ThO}^+/\text{Th}^+$  ratio to a value below 1%. The mean sensitivity on  $^{238}\text{U}$  for the instrumental conditions using a spot size of 44 µm is about 15-20,000 cps/ppm. The analytical method for isotope dating of monazite with laser ablation ICPMS is similar to that developed for zircon and monazite (Tiepolo, 2003 and Paquette and Tiepolo, 2007) and is based on the acquisition of the following isotopes  $^{204}(\text{Pb}+\text{Hg})$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{238}\text{U}$ . The occurrence of common Pb in the sample can be monitored by the evolution of the  $^{204}(\text{Pb}+\text{Hg})$  signal intensity, but no common Pb correction was applied owing to the large isobaric interference from Hg. The  $^{235}\text{U}$  signal is calculated from  $^{238}\text{U}$  on the basis of the ratio  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.88$  with the assumption that U ratio is the same in monazite and in the rock. Single analyses consisted of 30 seconds of background integration with the laser off followed by a minute integration with the laser firing and a 30 second delay to wash out the previous sample (approximately 10 seconds for six orders of magnitude) and prepare the next analysis. Data were corrected for U-Pb and Th-Pb fractionation occurring during laser sampling and for instrumental mass discrimination (mass bias) by standard bracketing with repeated measurements of the Moacir monazite (Cruz et al., 1996; Seydoux-Guillaume et al. 2002; Gasquet et al., 2010; Fletcher et al. 2010 “the French monazite”) standard. At the beginning and at the end of every run, repeated analyses of the Manangoutry monazite (Paquette and Tiepolo, 2007) standard, treated as unknowns, independently controlled the reproducibility and accuracy of the corrections. Data reduction was carried out with the GLITTER<sup>®</sup> software

package (Macquarie Research Ltd, 2001; van Achterbergh et al., 2001; Jackson et al., 2004). For each analysis, the time resolved signal of single isotopes and isotope ratios was monitored and carefully inspected to verify the presence of perturbations related to inclusions, fractures, mixing of different age domains, or common Pb. Calculated ratios were exported and Concordia ages and diagrams were generated using the Isoplot/Ex v. 2.49 software package by Ludwig (2001). The concentrations of U-Th-Pb were calibrated relative to the certified contents of the Moacir monazite (Seydoux-Guillaume et al., 2004).

### *EMPA*

Quantitative analyses and X-ray maps of monazite were carried out using a Cameca SX100 microprobe (LMV, Clermont-Ferrand). Operations conditions were for quantitative analyses 15 kV accelerating voltage and 40 nA beam current. Counting times were adjusted to the element concentrations and varied from 10s to 70s. X-ray lines, background offsets and standards used in this study are derived from the previous study of Montel et al. (1996) except for Pb: M $\beta$  line was preferred to overlapped M $\alpha$  line. Compositional images were performed at 15 kV and 200 nA with a focussed beam either in beam or stage scanning mode, depending on map dimensions. The selected X-ray lines were CaK $\alpha$ , YL $\alpha$ , LaL $\alpha$ , ThM $\alpha$  and UM $\beta$ .

### *Oxygen isotope analysis*

Quartz–Feldspar pairs were analysed in Geosciences Rennes, Université de Rennes 1, France, in both microgranites that yielded monazite ages. Minerals were separated by handpicking and were finely crushed in a boron carbide mortar. Powders were reacted with BrF<sub>5</sub> in Ni tubes at 680°C overnight, following the method of Clayton and Mayeda (1963). The liberated O<sub>2</sub> was then converted to CO<sub>2</sub> by reaction with hot graphite. Isotopic compositions of this CO<sub>2</sub> were measured using a VG SIRA 10 triple collector mass spectrometer. During the analytical session, measurements of an NBS 28 quartz standard gave  $\delta^{18}\text{O} = 9.34 \pm 0.09$  (1 $\sigma$ , n = 14). Analyses were normalized to NBS 28 ( $\delta^{18}\text{O} = 9.60\text{‰}$ ). The long-term analytical uncertainty on measurements is about  $\pm 0.22 \text{‰}$  (1 $\sigma$ ).

## Annexe 3-C: Supplementary material S3

*Th-Pb and U-Pb results for altered and pristine monazites from Montasset and Charron microgranites. Grt: garnet; Ap: apatite; Kfs: K-feldspar; Bt: biotite; Gdm: groundmass*

Microgranite	Sample:	in:	Isotopic ratios				Ages (Ma)				Isotopic ratios				Ages (Ma)				Isotopic ratios				Ages (Ma)			
			$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	2 $\sigma$ (%)	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	2 $\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2 $\sigma$ (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2 $\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2 $\sigma$ (%)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2 $\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2 $\sigma$ (%)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2 $\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2 $\sigma$ (%)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2 $\sigma$				
Pristine monazites																										
Montasset	MT93-5-a	Grt	0.01523	2.0	305.5	6	0.0539	2.4	339	10	0.405	20.2	346	59												
Montasset	MT93-5-a	Grt	0.01509	2.0	302.7	6	0.0501	2.6	315	9	0.336	18.6	294	47												
Montasset	MT93-5-a	Grt	0.01535	2.0	307.8	6	0.0470	2.8	296	8	0.360	15.3	312	41												
Montasset	MTXX6A-e	Grt	0.01522	2.2	305.3	7	0.0494	2.6	311	8	0.337	4.8	295	12												
Montasset	MTXX6A-e	Grt	0.01518	2.2	304.6	7	0.0473	2.6	298	8	0.344	5.1	300	13												
Montasset	MT93-9-e	Grt	0.01533	2.0	307.5	6	0.0507	4.0	319	12	0.475	30.3	395	99												
Montasset	MT93-9-e	Grt	0.01539	1.9	308.7	6	0.0499	3.5	314	11	0.412	26.3	350	78												
Montasset	MT93-9-c	Grt	0.01544	1.9	309.7	6	0.0482	2.8	304	8	0.434	18.8	366	58												
Montasset	MT93-9-d	Grt	0.01531	1.8	307.1	6	0.0500	2.7	315	8	0.400	18.6	342	54												
Montasset	MT93-9-d	Grt	0.01515	2.0	303.9	6	0.0481	3.0	303	9	0.351	21.6	305	57												
Montasset	MTXX6A-j	Kfs	0.01513	2.0	303.5	7	0.0502	2.6	315	8	0.352	4.5	306	12												
Montasset	MTXX6A-j	Kfs	0.01537	2.2	308.3	7	0.0495	2.5	311	8	0.366	4.1	317	11												
Montasset	MTXX6A-j	Kfs	0.01561	2.2	313.1	7	0.0497	2.5	313	8	0.345	4.0	301	10												
Montasset	MTXX6A-j	Kfs	0.01495	2.3	299.9	7	0.0481	2.5	303	8	0.336	4.3	294	11												
Montasset	MTXX6A-d	Cal	0.01519	2.2	304.8	7	0.0490	2.6	308	8	0.332	4.6	291	12												
Montasset	MTXX6A-d	Cal	0.01551	2.2	311.0	7	0.0494	2.5	311	8	0.461	4.4	385	14												
Montasset	MT93-5-e	Gdm	0.01519	2.0	304.7	6	0.0487	2.5	307	8	0.331	14.5	291	37												
Montasset	MT93-5-e	Gdm	0.01520	2.0	304.9	6	0.0481	2.5	303	7	0.322	14.4	284	36												
Montasset	MT93-5-e	Gdm	0.01513	2.0	303.5	6	0.0488	2.6	307	8	0.371	14.5	321	40												
Montasset	MT93-5-e	Gdm	0.01536	2.0	308.1	6	0.0490	2.5	308	8	0.354	14.5	308	39												
Altered monazites																										
Montasset	MTXX6A-b	Gdm	0.01924	2.4	385	9	0.1148	3.4	701	23	7.363	8.0	2156	72												
Montasset	MT93-5- f	Gdm	0.02176	2.0	435	9	0.0641	2.6	401	10	2.036	12.8	1128	87												
Montasset	MTXX4 d	Gdm	0.01580	2.2	317	7	0.0522	2.3	328	7	0.780	3.1	586	14												
Montasset	MTXX4 d	Gdm	0.01535	2.1	308	6	0.0502	2.4	316	7	0.422	3.4	358	10												
Montasset	MTXX4 d	Gdm	0.02126	2.2	425	9	0.0699	2.4	436	10	2.850	3.1	1369	24												
Montasset	MTXX4 d	Gdm	0.02078	2.3	416	10	0.0622	2.5	389	10	1.360	4.3	872	25												
Montasset	MTXX4 a	Gdm	0.02043	2.2	409	9	0.0927	2.6	571	14	6.968	3.3	2107	30												
Montasset	MTXX4 a	Gdm	0.01357	2.4	272	6	0.0461	3.3	291	9	0.623	10.6	492	41												
Montasset	MTXX4 b	Gdm	0.01741	2.2	349	7	0.0518	2.4	326	8	0.777	3.4	584	15												
Montasset	MTXX4 b	Gdm	0.02599	2.2	519	11	0.6270	2.4	3138	61	68.938	3.2	4313	32												
Montasset	MTXX4 b	Gdm	0.01806	2.3	362	8	0.1071	2.5	656	16	7.834	3.4	2212	31												
Montasset	MTXX4 b	Gdm	0.01732	2.1	347	7	0.6942	2.4	3399	62	76.255	3.2	4414	32												
Montasset	MTXX4 c	Gdm	0.01483	2.2	298	7	0.0610	2.6	382	10	2.475	3.9	1265	28												
Montasset	MTXX4 c	Gdm	0.03478	2.5	691	17	0.4004	3.1	2171	57	42.030	4.1	3820	41												
Montasset	MTXX4 c	Gdm	0.02010	2.3	402	9	0.0880	2.7	544	14	4.862	4.3	1796	36												
Montasset	MTXX4 c	Gdm	0.01881	2.2	377	8	0.1194	2.6	727	18	8.797	3.9	2317	35												
Montasset	MTXX3 b	Gdm	0.01436	2.2	288	6	0.1750	2.7	1039	26	14.501	3.7	2783	35												
Montasset	MTXX3 b	Gdm	0.01915	2.2	383	8	0.3814	2.4	2083	43	41.499	3.2	3807	32												
Montasset	MTXX3 b	Gdm	0.01363	2.2	274	6	0.6629	2.4	3279	62	72.045	3.3	4357	33												
Montasset	MTXX3 g	Gdm	0.01401	2.1	281	6	0.0715	2.4	445	10	4.479	3.7	1727	31												
Montasset	MTXX3 g	Gdm	0.01507	2.3	302	7	0.2329	2.5	1350	30	25.683	3.8	3335	37												
Montasset	MTXX3 f	Gdm	0.01887	2.2	378	8	0.1040	2.5	638	15	7.222	4.0	2139	36												

# Annexes

Microgranite	Sample:	in:	Isotopic ratios				Ages (Ma)				Isotopic ratios				Ages (Ma)				Isotopic ratios				Ages (Ma)			
			$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 2σ (%)		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 2σ		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 2σ (%)		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 2σ		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2σ (%)		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2σ		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2σ (%)		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2σ									
Unherited monazite																										
Montasset	MTXX6A-a	Gdm	0.02750	2.3	548	12	0.0874	2.6	540	13	0.680	4.6	527	19												
Montasset	MTXX6A-a	Gdm	0.02763	2.2	551	12	0.0883	2.6	546	13	0.702	4.3	540	18												
Montasset	MTXX6A-a	Gdm	0.02722	2.2	543	12	0.0894	2.6	552	14	0.731	4.5	557	19												
Montasset	MTXX6A-a	Gdm	0.02705	2.2	540	12	0.0862	2.6	533	13	0.682	4.8	528	20												
Microgranite	Sample:	next to:	Isotopic ratios				Ages (Ma)				Isotopic ratios				Ages (Ma)				Isotopic ratios				Ages (Ma)			
			$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 2σ (%)		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 2σ		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 2σ (%)		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 2σ		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2σ (%)		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2σ		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2σ (%)		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2σ									
Pristine monazites																										
Charron	CHA4-a	Bt	0.01604	2.0	322	6	0.0493	2.2	310	7	0.389	3.1	334	9												
Charron	CHA4-c	Bt	0.01603	2.0	321	6	0.0492	2.1	310	6	0.394	2.8	337	8												
Charron	CHA4-d	Bt	0.01637	2.0	328	6	0.0498	2.5	313	8	0.433	5.1	365	16												
Charron	CHA6-a	Bt	0.01465	2.0	294	6	0.0474	2.2	299	6	0.337	3.8	295	10												
Charron	CHA6-b	Bt	0.01457	1.9	292	6	0.0459	2.3	289	6	0.402	4.3	343	12												
Charron	CHA6-b	Bt	0.01454	1.9	292	6	0.0463	2.2	292	6	0.355	4.5	308	12												
Charron	CHA4-h	Ap	0.01379	1.9	277	5	0.0454	2.1	286	6	0.353	3.2	307	8												
Charron	CHA4-h	Ap	0.01516	2.0	304	6	0.0500	2.1	315	6	0.360	3.4	312	9												
Charron	CHA4-f	Ap	0.01448	1.9	291	6	0.0476	2.1	300	6	0.340	3.1	297	8												
Charron	CHA4-f	Ap	0.01473	1.9	296	6	0.0478	2.0	301	6	0.343	3.1	299	8												
Charron	CHA4-f	Ap	0.01418	1.8	285	5	0.0465	2.1	293	6	0.329	3.2	289	8												
Charron	CHA4-f	Ap	0.01550	1.9	311	6	0.0479	2.1	302	6	0.380	3.7	327	10												
Charron	CHA6-d	Ap	0.01426	2.1	286	6	0.0456	2.4	287	7	0.429	4.0	363	12												
Charron	CHA6-e	Ap	0.01419	2.0	285	6	0.0470	2.3	296	7	0.340	3.6	297	9												
Charron	CHA6-e	Ap	0.01580	2.0	317	6	0.0517	2.3	325	7	0.366	3.9	316	11												
Charron	CHA4-i	Gdm	0.01344	1.9	270	5	0.0437	2.2	276	6	0.336	3.9	294	10												
Charron	CHA4-i	Gdm	0.01518	1.8	304	6	0.0503	2.1	316	7	0.375	3.7	324	10												
Charron	CHA4-i	Gdm	0.01604	1.9	322	6	0.0507	2.1	319	7	0.400	3.7	341	11												
Charron	CHA6-f	Gdm	0.01456	2.1	292	6	0.0472	2.3	297	7	0.326	4.0	287	10												
Charron	CHA6-g	Gdm	0.01558	1.9	312	6	0.0494	2.1	311	6	0.360	4.4	312	9												
Charron	CHA6-g	Gdm	0.01436	1.9	288	6	0.0473	2.3	298	7	0.360	3.4	312	12												
Charron	CHA6-c	Gdm	0.01416	2.0	284	5	0.0452	2.1	285	6	0.356	3.9	309	10												
Charron	CHA6-c	Gdm	0.01440	1.9	289	6	0.0461	2.3	291	6	0.348	4.6	303	12												

## Annexe 3-D: Supplementary material S4

*U, Th and Pb content calculated with LA-ICP-MS data and their associated  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  ages in monazites from Montasset microgranite.*

Altered monazites	Pb (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	Th/Pb	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ age (Ma)
MTXX6A-b	398	18364	723	46	385 ± 9
MT93-5- f	940	27042	7281	29	435 ± 9
MTXX4-d	743	32323	7022	44	317 ± 7
MTXX4-d	957	44014	9492	46	308 ± 6
MTXX4-d	380	12038	2323	32	425 ± 9
MTXX4-d	261	8421	2021	32	416 ± 10
MTXX4-a	404	16056	1083	40	409 ± 9
MTXX4-a	905	68274	2561	75	272 ± 6
MTXX4-b	603	21063	6758	35	349 ± 7
MTXX4-b	1801	43819	943	24	519 ± 11
MTXX4-b	795	26756	3040	34	362 ± 8
MTXX4-b	6016	210102	2945	35	347 ± 7
MTXX4-c	1539	92287	5777	60	298 ± 7
MTXX4-c	465	9360	337	20	691 ± 17
MTXX4-c	1338	56822	3716	42	402 ± 9
MTXX4-c	1633	66906	3849	41	377 ± 8
MTXX3-b	1508	101044	1072	67	288 ± 6
MTXX3-b	5255	164002	4716	31	383 ± 8
MTXX3-b	1711	76506	870	45	274 ± 6
MTXX3-g	1117	68364	3686	61	281 ± 6
MTXX3-g	2328	96441	3223	41	302 ± 7
MTXX3-f	589	26659	1236	45	378 ± 8
<b>Mean of unaltered monazites</b>					
	785	45065	5253	56	307 ± 2



## Chapitre 4

### Annexes 4-A : Composition chimique des monazites de Chepelare et Sidironero (microsonde électronique)

#### Chepelare

		CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
sample															
P04-630	M1m	0.39	0.05	0.05	33.76	19.57	2.89	9.41	0.49	0.11	30.87	0.01	0.07	1.54	99.18
P04-630	M1m	0.44	0.00	0.02	34.25	17.22	3.36	10.96	0.88	0.14	30.53	0.02	0.06	1.84	99.69
P04-630	M1m	0.33	0.00	0.11	34.01	19.12	2.80	9.62	0.37	0.00	30.53	0.05	0.11	1.57	98.62
P04-630	M1m	0.42	0.00	0.10	33.50	17.38	2.81	10.08	0.63	0.26	29.30	0.01	0.07	1.73	96.25
P04-630	M1m	0.42	0.02	0.10	33.50	18.92	2.80	9.19	0.44	0.20	31.00	0.00	0.03	1.64	98.23
P04-630	M1m	0.44	0.08	0.06	33.71	19.38	2.64	9.28	0.64	0.10	30.14	0.03	0.04	1.58	98.09
P04-630	M1m	0.42	0.19	0.04	33.59	19.12	2.75	9.47	0.58	0.36	30.46	0.01	0.08	1.86	98.92
P04-630	M1m	0.41	0.00	0.02	33.92	19.36	2.91	9.26	0.47	0.15	30.59	0.00	0.03	2.08	99.19
P04-630	M1m	0.43	0.06	0.01	34.36	18.64	2.99	9.99	0.44	0.07	30.60	0.00	0.00	1.79	99.35
P04-630	M1m	0.37	0.02	0.72	31.53	18.63	2.37	7.90	0.43	0.21	26.88	0.00	0.09	1.71	90.83
P04-630	M1m	0.34	0.06	0.02	33.93	19.57	3.04	10.00	0.75	0.08	30.43	0.01	0.08	1.60	99.86
P04-630	M1m	0.44	0.05	0.08	33.40	18.84	2.94	10.17	0.49	0.12	30.71	0.00	0.09	1.67	98.96
P04-630	M1m	0.38	0.00	0.33	32.22	18.34	2.66	8.95	0.28	0.34	26.96	0.00	0.03	1.67	92.15
P04-630	M1m	0.41	0.00	0.04	34.04	19.24	2.83	9.60	0.50	0.04	30.36	0.00	0.04	1.66	98.75
P04-630	M1m	0.55	0.00	0.00	33.70	19.45	2.95	9.54	0.47	0.17	30.58	0.00	0.00	1.47	98.87
P04-630	M1m	0.40	0.06	0.00	33.84	19.43	2.74	9.69	0.44	0.21	30.73	0.00	0.12	1.79	99.44
P04-630	M1m	0.32	0.04	0.02	34.02	17.60	2.86	10.39	0.55	0.20	30.04	0.02	0.00	1.70	97.73
P04-630	M1m	0.35	0.04	0.03	34.36	17.21	3.12	10.55	0.67	0.26	29.92	0.01	0.08	1.65	98.23
P04-630	M1m	0.39	0.01	0.06	33.65	18.72	3.01	9.99	0.56	0.26	29.41	0.01	0.04	1.63	97.70
P04-630	M1m	0.28	0.01	0.04	33.18	22.49	2.29	8.53	0.42	0.15	30.83	0.02	0.05	1.48	99.76
P04-630	M1m	0.26	0.02	0.13	33.88	19.43	2.75	9.70	0.36	0.30	30.19	0.00	0.00	1.49	98.50
P04-630	M1m	0.27	0.08	0.70	34.18	19.36	3.02	9.44	0.42	0.00	30.63	0.00	0.04	1.59	99.70
P04-630	M1m	0.36	0.04	0.15	33.80	19.95	2.56	9.09	0.49	0.00	28.39	0.00	0.02	1.42	96.26
P04-630	M1m	1.22	0.30	0.11	29.90	15.31	3.13	10.75	1.73	0.74	30.23	0.06	0.79	4.70	98.86
P04-630	M1m	1.08	0.17	0.20	29.47	15.16	3.12	11.53	1.77	0.83	30.38	0.04	0.24	5.22	99.11
P04-630	M1m	1.17	0.31	0.06	29.46	15.46	3.02	10.81	1.51	0.90	30.35	0.02	0.65	4.89	98.52
P04-630	M1m	1.33	0.16	0.32	28.96	15.21	3.00	11.40	1.50	0.56	30.29	0.07	0.59	6.34	99.64
P04-630	M1m	1.03	0.49	0.07	29.16	14.47	2.75	11.72	1.81	1.15	29.88	0.06	0.56	4.12	97.16
P04-630	M1m	1.38	0.28	0.23	28.39	15.23	2.65	10.89	1.47	1.12	30.61	0.00	0.17	6.55	98.89
P04-630	M1m	1.04	0.20	0.16	29.60	15.41	3.18	11.54	1.74	0.86	30.40	0.01	0.16	5.03	99.27
P04-630	M1m	1.07	0.19	0.17	29.87	15.47	3.15	11.64	1.56	1.09	29.98	0.00	0.21	5.18	99.51
P04-630	M1m	1.10	0.22	0.16	29.85	15.52	2.87	11.60	1.70	0.97	30.31	0.01	0.21	5.41	99.84
P04-630	M1m	1.21	0.34	0.20	29.34	14.99	3.17	11.66	1.80	1.07	29.79	0.02	0.28	4.67	98.45
P04-630	M1m	1.50	0.15	0.19	29.23	15.17	2.91	11.13	1.77	0.71	29.78	0.07	0.79	6.35	99.66
P04-630	M1m	1.24	0.43	0.10	29.14	14.87	3.29	11.73	1.66	1.20	29.82	0.07	1.30	4.72	99.44
P04-630	M1m	0.80	0.23	0.14	30.44	15.23	3.01	11.83	1.85	0.90	30.25	0.04	0.26	3.95	98.85
P04-630	M1m	0.97	0.30	0.21	30.04	15.11	3.26	11.82	1.80	1.17	30.37	0.01	0.15	4.60	99.72
P04-630	M1m	0.93	0.27	0.11	29.52	15.39	3.02	11.25	1.85	1.13	30.30	0.02	0.26	4.36	98.32
P04-630	M1m	0.75	0.29	0.17	30.10	15.33	3.05	12.57	1.97	1.10	30.57	0.04	0.18	3.47	99.49
P04-630	M1m	1.22	0.35	0.14	29.09	14.72	2.90	11.58	1.83	0.86	30.20	0.07	1.11	4.85	98.80
P04-630	M1m	1.15	0.33	0.09	29.56	14.93	3.02	11.39	1.81	0.95	30.57	0.07	1.01	4.55	99.31
P04-630	M1m	1.16	0.34	0.15	29.48	14.79	2.92	11.51	1.74	0.80	30.59	0.03	0.95	4.53	98.89

**Chepelare (suite)**

		CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
P04-630	M1m	1.09	0.38	0.18	28.88	14.55	2.90	12.16	2.01	0.99	30.27	0.00	0.47	5.00	98.76
P04-630	M1m	0.98	0.44	0.13	29.07	14.28	2.93	11.94	1.71	1.19	30.44	0.00	0.60	4.55	98.18
P04-630	M1m	1.01	0.31	0.12	29.17	14.73	2.45	12.50	1.83	1.38	30.14	0.00	0.46	4.70	98.72
P04-630	M1m	1.09	0.34	0.18	28.82	14.39	2.54	12.17	1.85	1.35	30.26	0.01	0.56	5.50	98.96
P04-630	M1m	1.62	0.19	0.12	28.41	14.81	2.48	11.13	1.66	1.02	30.43	0.02	0.64	7.27	99.70
P04-630	M1m	1.79	0.16	0.35	27.28	13.23	2.64	12.01	1.66	1.16	30.22	0.05	0.78	8.72	99.96
P04-630	M1m	1.20	0.27	0.08	29.42	14.90	2.67	11.45	1.88	0.91	30.65	0.04	0.61	5.27	99.23
P04-630	M1m	1.66	0.16	0.46	27.49	14.05	2.89	11.52	1.87	0.87	29.77	0.06	0.66	8.35	99.71
P04-630	M1m	1.47	0.17	0.12	28.69	15.23	2.78	10.71	1.64	1.08	30.39	0.01	0.59	6.60	99.38
P04-630	M1m	1.08	0.05	0.00	30.53	13.84	2.84	12.09	1.85	1.09	30.51	0.06	1.09	4.14	99.07
P04-630	M1m	0.88	0.12	0.05	32.30	15.38	3.23	12.09	1.40	0.80	30.51	0.04	0.67	3.76	101.15
P04-630	M1m	1.51	0.16	0.37	28.17	14.84	2.83	10.75	1.68	0.86	29.92	0.04	0.63	7.22	98.89
P04-630	M1m	1.56	0.15	0.30	28.43	14.63	2.77	10.73	1.64	0.75	30.00	0.04	0.78	7.18	98.87
P04-630	M1m	1.25	0.27	0.11	29.46	15.42	2.70	11.00	1.84	0.74	30.52	0.04	0.51	5.56	99.31
P04-630	M1m	0.95	0.18	0.22	28.52	14.32	2.92	11.54	2.26	1.81	30.26	0.03	0.73	5.08	98.69
P04-630	M1m	0.80	0.22	0.13	29.66	15.29	2.97	11.58	2.03	1.61	30.27	0.04	0.56	3.89	98.93
P04-630	M1m	1.18	0.07	0.10	29.19	14.39	2.81	11.86	1.89	1.17	30.51	0.01	0.51	5.17	98.75
P04-630	M1m	1.05	0.15	0.19	29.93	15.30	2.75	11.95	1.66	1.07	30.13	0.01	0.15	5.29	99.55
P04-630	M1m	0.96	0.26	0.29	28.45	13.93	2.84	11.43	2.11	1.53	30.26	0.06	0.67	5.31	98.00
P04-630	M1m	0.83	0.29	0.36	29.02	14.56	3.03	11.79	1.83	1.27	30.08	0.03	0.55	4.28	97.81
P04-630	M1m	1.23	0.29	0.18	29.24	15.47	3.10	10.76	1.70	1.23	29.66	0.02	0.49	5.37	98.63
P04-630	M1m	0.83	0.30	0.33	29.07	14.64	2.96	12.69	1.94	1.65	29.63	0.02	0.65	3.80	98.40
P04-630	M1m	0.90	0.35	0.13	28.86	14.37	2.77	12.38	2.25	1.48	29.74	0.02	0.58	3.77	97.46
P04-630	M1m	0.96	0.37	0.11	28.46	14.63	2.88	12.18	2.20	1.43	29.41	0.00	0.49	4.09	97.09
P04-630	M1m	1.00	0.23	0.19	28.59	14.63	2.70	12.17	2.33	1.69	30.04	0.03	0.70	5.03	99.19
P04-630	M1m	1.33	0.23	0.15	29.51	15.61	2.97	10.98	1.60	0.93	30.57	0.03	0.50	5.82	100.12
ZA877	M1m	0.93	0.49	0.05	29.52	13.70	2.98	12.13	2.06	2.04	29.04	0.04	0.58	3.90	97.36
ZA877	M1m	0.91	0.49	0.07	30.16	14.21	2.82	11.21	2.04	1.25	29.49	0.01	0.50	3.73	96.80
ZA877	M1m	0.89	0.41	0.04	30.10	14.44	2.81	11.75	1.76	1.01	30.88	0.00	0.38	3.78	98.14
ZA877	M1m	0.99	0.43	0.08	30.59	14.88	2.64	11.08	1.72	1.25	29.95	0.02	0.54	4.32	98.40
ZA877	M1m	1.07	0.15	0.38	29.45	13.91	3.06	11.45	1.83	1.23	30.23	0.06	0.52	6.14	99.39
ZA877	M1m	0.91	0.21	0.31	30.32	14.32	2.52	11.86	2.09	1.14	30.34	0.03	0.64	4.80	99.40
ZA877	M1m	1.35	0.21	0.18	30.11	14.29	2.93	11.16	1.92	1.15	28.63	0.06	1.03	4.84	97.73
ZA877	M1m	1.13	0.07	0.23	29.61	14.43	2.49	11.63	1.91	1.19	30.67	0.05	0.91	5.18	99.40
ZA877	M1m	1.01	0.14	0.32	29.86	14.32	2.73	11.80	1.84	1.30	30.05	0.06	0.69	4.64	98.66
ZA877	M1m	0.91	0.40	0.08	29.50	14.10	2.85	12.66	2.31	1.45	29.99	0.03	0.84	3.33	98.33
ZA877	M1m	0.93	0.46	0.06	29.81	14.24	2.79	12.43	2.23	1.75	30.68	0.05	0.71	3.47	99.48
ZA877	M1m	0.89	0.44	0.06	29.77	14.28	2.75	12.19	2.29	1.82	30.51	0.01	0.67	3.40	98.96
ZA877	M1m	1.20	0.29	0.03	29.60	14.63	2.71	10.94	1.82	1.39	29.98	0.02	0.45	5.21	98.17
ZA877	M1m	0.94	0.46	0.06	29.93	13.86	3.05	12.08	2.20	1.85	30.29	0.05	0.65	3.64	98.94
ZA877	M1m	1.19	0.25	0.03	29.21	12.46	2.92	12.41	1.91	0.93	30.65	0.10	1.27	4.94	98.14
ZA877	M1m	1.08	0.26	0.02	29.16	12.28	3.02	12.66	1.82	1.01	30.63	0.06	1.29	5.00	98.18
ZA877	M1m	0.81	0.29	0.02	32.10	14.41	2.85	11.69	1.19	0.63	30.39	0.03	0.83	2.70	97.85
ZA877	M1m	1.50	0.37	0.13	28.52	15.12	2.32	10.29	1.53	0.98	30.42	0.07	0.88	6.63	98.66
ZA877	M1m	1.51	0.38	0.16	28.37	14.93	2.42	10.07	1.76	0.89	30.26	0.07	0.93	6.43	98.09
ZA877	M1m	1.30	0.39	0.14	29.39	14.71	2.60	10.72	1.72	1.34	30.49	0.05	2.01	4.43	99.13
ZA877	M1m	1.00	0.04	0.34	30.01	14.45	2.37	11.72	1.87	1.02	29.81	0.04	0.57	5.16	98.29

**Chepelare (suite)**

		CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
ZA877	M1m	1.28	0.25	0.14	28.36	14.14	2.75	11.44	2.15	1.47	30.08	0.04	1.02	5.44	98.43
ZA877	M1m	0.82	0.22	0.50	29.40	14.09	2.74	11.48	2.29	1.32	30.08	0.03	0.48	4.88	98.23
ZA877	M1m	1.30	0.49	0.14	29.40	14.80	2.81	10.81	1.88	1.18	30.68	0.06	1.99	4.62	100.03
ZA877	M1m	1.10	0.45	0.10	29.98	14.42	2.58	11.49	1.65	1.47	30.30	0.03	1.37	3.79	98.61
ZA877	M1m	1.41	0.14	0.16	28.81	14.74	2.40	10.73	1.92	1.05	29.65	0.06	0.96	6.04	97.97
ZA877	M1m	1.60	0.16	0.09	29.16	16.37	2.15	9.64	1.09	0.60	30.13	0.06	0.74	6.90	98.63
ZA877	M1m	1.03	0.37	0.08	30.31	15.26	2.94	11.09	1.65	1.30	30.19	0.03	0.32	4.86	99.33
ZA877	M1m	0.64	0.03	0.04	34.34	17.06	2.90	10.54	0.83	0.30	30.13	0.04	0.03	2.87	99.70
ZA877	M1m	0.65	0.00	0.03	33.77	15.97	2.82	11.09	0.75	0.15	30.19	0.00	0.13	2.79	98.32
ZA877	M1m	1.10	0.36	0.11	30.49	15.31	3.32	11.15	2.08	0.95	29.29	0.01	0.46	4.84	99.37
ZA877	M1m	1.20	0.13	0.19	29.37	14.54	2.85	11.39	1.93	1.47	29.80	0.01	0.96	4.97	98.68
ZA877	M1m	1.11	0.17	0.10	29.60	14.13	2.82	11.46	2.42	1.54	29.89	0.06	1.24	4.36	98.75
ZA877	M1m	0.64	0.13	0.02	31.08	16.54	2.67	11.33	1.81	0.96	29.74	0.05	1.03	2.32	98.21
ZA877	M1m	0.53	0.09	0.03	33.75	15.43	3.30	12.13	1.13	0.25	30.24	0.01	0.22	2.31	99.36
ZA877	M1m	1.05	0.07	0.31	29.96	14.46	2.78	12.01	1.90	1.08	30.10	0.05	0.81	5.21	99.69
ZA877	M1m	0.96	0.22	0.28	29.85	14.57	3.26	12.15	1.90	1.07	29.91	0.01	0.79	4.57	99.43
ZA877	M1m	0.93	0.17	0.28	30.59	14.67	3.23	12.00	1.70	1.22	29.59	0.06	0.96	4.46	99.74
ZA877	M1m	0.42	0.05	0.01	33.29	16.69	3.50	11.21	1.10	0.78	30.25	0.01	0.38	1.68	99.31
ZA877	M1m	1.30	0.19	0.09	29.51	15.10	3.02	10.76	1.88	0.89	30.01	0.07	1.29	5.22	99.20
ZA877	M1m	1.05	0.08	0.30	29.76	14.50	3.27	11.91	1.96	1.09	29.79	0.05	0.92	4.97	99.51
ZA877	M1m	1.04	0.15	0.24	30.23	14.43	3.05	11.76	2.07	1.08	29.12	0.04	1.00	4.77	98.87
ZA877	M1m	0.78	0.21	0.01	32.55	16.20	3.06	11.46	1.42	0.59	30.21	0.05	0.34	2.76	99.58
ZA877	M1m	0.73	0.19	0.00	32.87	17.95	2.90	10.15	0.96	0.46	30.51	0.00	0.28	2.70	99.63
ZA877	M1m	1.32	0.42	0.22	28.89	14.36	2.98	10.84	1.87	1.46	29.94	0.03	0.81	6.05	99.07
ZA877	M1m	1.38	0.20	0.26	29.00	14.49	2.70	11.13	1.87	1.01	30.06	0.07	0.96	6.67	99.66
ZA877	M1m	1.32	0.18	0.27	29.25	14.53	2.87	10.86	1.93	0.85	29.97	0.07	0.84	6.11	98.93
ZA877	M1m	1.03	0.25	0.10	30.70	14.57	2.99	11.51	1.68	1.22	29.98	0.04	0.37	4.69	99.03
ZA877	M1m	1.40	0.24	0.16	29.28	14.86	2.43	10.74	1.64	0.79	30.08	0.07	0.80	6.27	98.66
ZA877	M1m	1.43	0.28	0.15	28.61	14.00	3.10	10.31	1.56	0.85	29.69	0.06	1.12	5.93	96.99
ZA877	M1m	1.40	0.29	0.11	29.19	14.70	3.14	10.86	1.86	0.90	29.95	0.06	0.78	6.19	99.31
ZA877	M1m	1.45	0.21	0.26	29.14	14.89	2.74	11.16	1.49	0.96	30.02	0.09	1.09	6.72	100.13
ZA877	M1m	1.39	0.29	0.28	29.08	14.54	2.94	10.67	1.65	0.96	29.80	0.04	1.00	6.64	99.18
ZA877	M1m	1.37	0.23	0.24	29.00	14.81	3.20	10.87	1.93	0.85	30.45	0.00	1.01	6.31	100.15
ZA877	M1m	0.58	0.13	0.00	33.83	15.90	3.07	10.95	1.11	0.43	30.37	0.03	0.19	2.33	98.88
ZA877	M1m	0.51	0.10	0.02	34.62	15.36	2.92	11.01	1.03	0.17	30.66	0.02	0.07	2.35	98.80
ZA877	M1m	1.21	0.32	0.09	30.17	14.96	3.01	10.92	1.79	1.00	30.00	0.06	0.93	5.12	99.47
ZA877	M1m	1.05	0.37	0.47	28.62	13.88	2.89	11.71	2.27	1.00	30.11	0.05	0.87	6.19	99.37
ZA877	M1m	1.18	0.35	0.08	30.31	14.72	2.86	11.41	1.59	1.15	30.46	0.01	0.67	5.04	99.75
ZA877	M1m	1.15	0.38	0.07	30.68	14.63	3.19	11.13	1.49	1.02	30.31	0.04	0.59	4.79	99.39
ZA877	M1m	1.12	0.36	0.16	29.95	14.52	2.84	11.49	1.67	1.00	30.30	0.03	0.55	4.90	98.80
ZA877	M1m	1.09	0.31	0.14	29.52	14.19	2.92	11.24	1.86	1.25	29.72	0.02	0.69	4.70	97.55
ZA877	M1m	1.12	0.34	0.13	30.18	14.93	2.75	11.81	1.89	1.27	30.13	0.00	0.50	4.71	99.66
P04-630	M2	1.04	1.06	0.33	28.43	14.81	2.86	11.60	1.84	1.80	29.96	0.00	0.45	4.47	98.56
P04-630	M2	1.05	0.65	0.49	29.41	15.03	2.94	10.82	1.93	1.35	30.14	0.00	0.39	4.68	98.77
P04-630	M2	1.12	0.44	0.23	29.06	15.15	3.39	11.31	1.77	0.83	29.70	0.05	0.59	4.76	98.30
P04-630	M2	1.01	0.53	0.59	29.59	14.90	3.23	11.78	1.75	1.37	29.48	0.00	0.59	3.88	98.61
P04-630	M2	1.07	0.47	0.24	29.56	14.96	3.07	11.35	1.73	1.08	29.72	0.07	0.86	4.20	98.28

**Chepelare (suite)**

		CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
P04-630	M2	1.18	0.85	0.15	28.12	14.35	2.76	11.62	2.01	1.16	30.61	0.02	0.69	5.06	98.47
P04-630	M2	0.87	0.74	0.16	29.19	14.45	2.91	11.97	2.29	1.44	30.53	0.00	0.35	4.36	99.13
P04-630	M2	0.95	0.43	0.08	28.67	14.75	3.02	12.47	1.98	1.46	30.37	0.01	0.51	4.27	98.86
P04-630	M2	0.88	0.33	0.08	29.13	14.54	2.87	12.82	2.03	1.79	30.56	0.04	0.65	3.64	99.24
P04-630	M2	0.98	0.47	0.35	28.89	15.07	3.19	11.70	1.95	1.42	29.29	0.01	0.41	4.71	98.34
ZA877	M2	1.26	0.60	0.21	28.50	13.48	2.69	11.74	2.11	1.51	30.12	0.06	2.34	4.03	98.50
ZA877	M2	0.90	1.14	0.12	29.90	14.87	3.31	11.37	1.93	1.42	30.28	0.02	0.43	4.25	99.84
ZA877	M2	1.26	0.69	0.13	29.14	14.09	2.49	11.27	1.90	1.43	29.93	0.07	1.79	4.34	98.41
ZA877	M2	1.04	0.48	0.23	29.71	14.61	2.98	11.05	1.79	1.50	30.27	0.01	1.03	4.63	99.22
ZA877	M2	1.10	0.41	0.24	29.48	14.42	3.12	11.48	1.80	1.02	30.00	0.04	1.07	4.92	98.98
ZA877	M2	1.29	1.08	0.20	28.99	14.58	3.11	11.24	1.94	1.28	30.18	0.05	0.54	6.33	100.71
ZA877	M2	1.02	1.19	0.28	28.89	13.94	3.22	11.58	2.05	1.16	30.11	0.02	0.40	5.65	99.41
ZA877	M2	1.06	0.75	0.17	29.27	14.09	3.08	11.87	2.07	1.47	29.90	0.02	0.56	4.75	98.94
ZA877	M2	1.00	1.10	0.25	28.68	13.39	2.91	12.02	2.29	1.89	29.73	0.00	0.62	5.05	98.83
ZA877	M2	1.21	1.13	0.18	29.91	15.85	2.98	10.61	1.63	1.26	30.32	0.02	0.56	5.42	101.00
ZA877	M2	1.04	0.50	0.15	30.27	14.61	3.30	11.36	1.77	1.44	29.96	0.03	0.49	4.65	99.47
ZA877	M2	0.93	0.49	0.09	29.99	14.46	2.97	11.63	1.58	0.81	30.44	0.05	0.48	4.32	98.16
P04-630	M1i	0.87	0.20	0.20	29.21	14.30	3.04	11.11	1.95	1.37	29.31	0.00	0.64	4.68	96.76
P04-630	M1i	1.11	0.19	0.30	27.92	14.49	2.76	10.56	1.95	1.31	29.07	0.00	0.69	6.35	96.60
P04-630	M1i	1.22	0.85	0.17	28.62	14.21	2.75	10.11	1.42	1.57	30.04	0.00	0.77	5.10	96.74
P04-630	M1i	1.13	0.29	0.47	28.57	14.63	2.91	10.62	1.45	1.10	30.27	0.00	0.30	5.97	97.63
P04-630	M1i	1.20	1.01	0.12	28.38	13.98	2.80	10.28	1.65	1.98	29.72	0.00	0.62	5.31	96.96
P04-630	M1i	1.17	0.67	0.16	28.92	14.63	2.82	10.78	1.56	1.48	30.10	0.00	0.49	4.97	97.65
P04-630	M1i	1.09	0.81	0.26	28.84	14.18	2.87	10.62	1.71	1.47	28.95	0.00	0.52	4.83	96.06
P04-630	M1i	1.36	0.39	0.30	28.08	15.17	2.76	9.67	1.53	0.94	28.77	0.00	0.60	6.32	95.79
P04-630	M1i	1.34	0.25	0.09	28.87	15.50	2.79	9.80	1.54	0.92	29.57	0.00	0.56	5.68	96.83

**Sidironero**

		CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
P03-9	M1m	2.01	0.26	0.06	30.43	14.46	2.19	9.85	1.08	0.83	29.52	0.05	0.59	5.84	97.12
P03-9	M1m	2.41	0.23	0.13	29.68	14.23	2.33	9.29	1.27	1.05	29.53	0.07	0.64	7.68	98.46
P03-9	M1m	1.96	0.28	0.08	30.69	14.82	2.11	9.53	1.27	0.94	29.57	0.06	0.58	6.00	97.81
P03-9	M1m	2.15	0.28	0.10	31.35	14.39	2.48	9.26	1.27	0.66	29.36	0.07	0.65	6.25	98.19
P03-9	M1m	1.60	0.10	0.06	29.69	13.08	2.91	11.10	2.08	1.14	29.89	0.08	0.89	7.48	99.96
P03-9	M1m	1.82	0.28	0.08	32.68	15.27	2.09	9.52	1.06	0.91	29.56	0.06	0.61	5.64	99.51
P03-9	M1m	1.95	0.15	0.15	29.32	11.96	2.27	11.78	1.92	0.91	29.68	0.10	0.91	9.10	100.08
P03-9	M1m	2.14	0.29	0.15	30.33	14.64	2.70	9.63	1.35	0.80	29.30	0.04	0.62	6.65	98.55
P03-9	M1m	1.72	0.13	0.21	29.05	12.29	2.43	11.32	1.90	0.85	29.49	0.09	0.76	7.91	98.06
P03-9	M1m	1.98	0.32	0.11	31.55	14.41	2.27	9.64	1.25	0.99	29.48	0.07	0.55	5.72	98.24
P03-9	M1m	1.32	0.26	0.09	31.55	14.21	2.87	10.21	1.20	0.96	30.43	0.03	0.60	5.84	99.48
P03-9	M1m	1.67	0.25	0.20	32.30	15.39	2.49	8.84	0.62	0.43	29.53	0.07	0.67	7.31	99.73
P03-9	M1m	1.30	0.22	0.06	34.18	15.41	2.72	9.11	0.90	0.68	29.70	0.02	0.46	3.70	98.42
P03-9	M1m	0.87	0.33	0.11	35.48	14.08	2.86	9.68	0.84	0.51	30.06	0.01	0.44	2.83	98.05
P03-9	M1m	1.16	0.28	0.08	35.04	15.42	2.34	9.51	0.82	0.59	29.65	0.01	0.42	3.79	99.08
P03-9	M1m	0.81	0.36	0.08	35.25	14.83	2.31	8.76	0.89	0.67	29.77	0.00	0.48	3.49	97.64
P03-9	M1m	0.83	0.32	0.09	34.93	15.76	2.27	9.01	0.81	0.49	29.91	0.00	0.38	3.27	98.02

**Sidironero (suite)**

		CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
P03-9	M1m	1.24	0.21	0.18	32.74	14.01	2.79	9.69	1.63	0.77	29.61	0.00	0.82	5.61	99.20
P03-9	M1m	1.93	0.20	0.10	32.62	14.73	2.76	9.51	1.16	0.73	29.33	0.09	0.57	5.06	98.73
P03-9	M1m	2.47	0.21	0.24	30.05	13.46	2.14	9.31	1.31	0.79	29.41	0.07	0.71	8.87	98.96
P03-9	M1m	1.14	0.13	0.14	32.90	14.61	2.50	9.17	1.60	0.71	29.53	0.07	0.81	4.80	98.00
P03-9	M1m	1.13	0.15	0.14	32.38	14.35	2.28	10.27	1.46	0.84	29.61	0.09	0.80	4.84	98.23
P03-9	M1m	1.14	0.37	0.05	32.89	12.70	2.78	11.67	2.04	0.85	30.05	0.02	0.63	3.49	98.56
P03-9	M1m	1.20	0.38	0.06	31.77	13.62	2.26	11.36	1.59	0.97	30.11	0.04	0.65	3.55	97.47
P03-9	M1m	1.82	0.21	0.09	31.98	13.80	2.65	9.82	1.45	1.29	29.07	0.07	0.66	5.36	98.19
P03-9	M1m	1.03	0.17	0.16	32.74	12.84	3.01	12.06	1.93	1.18	29.70	0.02	0.29	4.09	99.13
P03-9	M1m	1.29	0.46	0.54	32.00	13.38	2.67	11.45	1.84	1.31	29.86	0.05	0.60	4.68	100.02
P03-9	M1m	1.28	0.43	0.11	30.61	15.10	2.19	10.06	1.44	0.82	29.80	0.06	0.78	4.84	97.44
P03-9	M1m	1.48	0.46	0.09	31.38	14.57	2.53	10.41	1.11	0.73	29.56	0.04	0.76	4.64	97.70
P03-9	M1m	1.53	0.27	0.07	30.93	14.56	2.52	10.17	1.27	0.79	29.15	0.02	0.80	4.58	96.60
P03-9	M1m	1.59	0.15	0.17	29.95	14.05	2.44	9.82	1.39	0.54	29.80	0.09	0.68	6.72	97.30
P03-9	M1m	1.63	0.24	0.04	32.35	14.04	2.43	10.12	1.30	0.79	29.38	0.04	0.79	5.11	98.18
P03-9	M1m	1.77	0.47	0.24	28.55	14.03	3.17	11.61	1.72	1.26	29.03	0.06	0.93	4.52	97.23
P03-9	M1m	2.20	0.29	0.26	30.17	14.73	2.43	10.60	1.56	0.97	28.62	0.01	0.42	4.94	97.12
P03-9	M1m	2.13	0.26	0.28	31.02	15.17	2.37	10.44	1.78	0.71	28.64	0.04	0.40	4.66	97.81
P03-9	M1m	2.01	0.33	0.08	29.49	15.63	2.50	9.76	0.76	0.92	29.45	0.03	0.65	5.26	96.82
P03-9	M1m	1.00	0.44	0.15	33.01	14.65	2.83	9.86	1.30	0.72	29.12	0.03	0.33	5.13	98.49
P03-9	M1m	1.79	0.13	0.12	28.38	13.62	2.66	11.48	1.54	0.92	29.74	0.01	0.55	8.18	99.04
P03-9	M1m	1.25	0.75	0.15	30.66	15.40	2.34	10.35	1.75	1.30	29.46	0.05	0.84	4.85	98.95
P03-9	M1m	1.36	0.53	0.14	31.00	14.25	2.42	9.84	1.44	0.68	29.58	0.05	0.89	5.23	97.22
p03-10	M1m	1.76	0.25	0.07	31.77	14.62	2.70	9.77	1.37	0.82	29.66	0.03	0.74	5.18	98.66
p03-10	M1m	1.41	0.35	0.08	32.15	13.95	2.93	11.08	1.68	0.90	29.75	0.03	0.59	4.27	99.07
p03-10	M1m	1.62	0.12	0.05	30.65	14.23	2.98	10.63	1.37	0.98	29.99	0.07	1.08	6.50	100.17
p03-10	M1m	0.71	0.07	0.02	34.30	16.02	2.65	10.35	1.14	0.67	30.17	0.03	0.42	2.64	99.11
p03-10	M1m	1.62	0.26	0.15	31.03	14.66	2.43	10.02	1.40	0.81	29.90	0.07	0.69	6.69	99.64
p03-10	M1m	1.53	0.19	0.06	31.90	14.75	2.83	10.20	1.08	0.77	30.07	0.07	0.65	4.48	98.51
p03-10	M1m	1.70	0.38	0.09	31.99	14.52	3.02	10.14	1.33	0.70	29.46	0.06	0.71	4.85	98.85
p03-10	M1m	1.17	0.53	0.10	31.77	14.04	3.14	11.10	1.65	0.89	29.98	0.02	0.63	4.54	99.46
p03-10	M1m	0.84	0.51	0.11	31.11	12.19	3.11	12.58	2.37	1.69	30.05	0.01	0.82	2.95	98.21
p03-10	M1m	1.19	0.34	0.08	31.87	13.39	2.94	11.32	1.85	0.95	30.78	0.02	0.70	3.45	98.79
p03-10	M1m	0.92	0.23	0.17	34.24	14.86	2.86	11.13	1.34	1.02	30.22	0.01	0.31	2.72	99.97
p03-10	M1m	0.90	0.38	0.10	33.90	14.64	2.85	10.50	1.42	0.85	30.67	0.00	0.73	2.63	99.48
p03-10	M1m	1.13	0.25	0.83	32.44	13.84	2.89	11.01	1.55	1.12	28.91	0.04	0.36	4.57	98.87
p03-10	M1m	1.16	0.53	0.35	30.86	13.90	2.81	10.22	1.78	0.95	29.55	0.00	0.88	4.20	97.09
p03-10	M1m	1.26	0.15	0.31	31.61	12.55	2.95	11.31	1.93	0.98	29.83	0.00	0.38	5.00	98.17
p03-10	M1m	1.22	0.15	0.27	31.50	12.60	3.18	12.49	2.16	1.01	28.26	0.03	0.31	4.61	97.67
p03-10	M1m	2.53	0.27	0.12	29.75	14.37	2.47	9.02	1.36	0.65	29.45	0.05	0.71	7.82	98.50
p03-10	M1m	0.93	0.25	0.17	35.49	15.25	2.90	9.27	1.16	0.66	28.84	0.01	0.25	2.89	98.00
p03-10	M1m	0.53	0.32	0.14	29.79	13.63	3.26	14.50	2.72	2.13	30.17	0.00	0.61	2.27	99.93
p03-10	M1m	0.58	0.43	0.14	29.62	12.45	3.05	13.73	2.58	1.65	30.51	0.01	0.59	2.20	97.39
p03-10	M1m	0.52	0.33	0.73	29.93	12.46	3.01	14.82	3.00	1.66	30.28	0.00	0.70	1.72	99.00
p03-10	M1m	0.94	0.18	0.23	29.77	14.28	3.17	12.54	2.00	1.16	29.30	0.01	0.74	4.02	98.26

**Sidironero (suite)**

		CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
p03-10	M1m	0.95	0.11	0.57	30.49	14.15	3.31	11.22	1.84	0.89	28.88	0.02	0.77	5.31	98.41
p03-10	M1m	0.94	0.14	0.15	31.15	14.43	2.88	11.19	1.54	0.88	29.98	0.04	0.30	4.60	98.14
p03-10	M1m	0.14	0.42	0.11	32.03	13.16	3.53	14.10	1.95	1.44	29.89	0.00	0.44	0.09	97.21
p03-10	M1m	0.68	0.46	0.10	30.50	13.02	3.08	13.43	2.94	1.64	29.91	0.00	0.51	2.36	98.49
p03-10	M1m	0.61	0.33	0.05	30.81	12.05	3.29	14.76	2.99	1.65	30.20	0.02	0.65	0.53	97.77
p03-10	M1m	0.68	0.52	0.47	29.56	12.48	2.51	14.07	2.97	1.86	30.04	0.02	0.52	1.74	97.29
p03-10	M1m	0.17	0.50	0.09	29.74	9.35	3.50	18.14	4.04	2.53	30.12	0.01	0.56	0.12	98.66
p03-10	M1m	0.23	0.59	0.25	29.80	10.65	3.70	16.07	3.67	2.20	30.27	0.00	0.68	0.24	98.15
p03-10	M1m	0.77	0.18	0.23	31.19	13.21	3.16	12.32	2.38	1.11	29.79	0.02	0.40	3.84	98.49
p03-10	M1m	0.82	0.15	0.87	30.73	13.88	2.81	12.68	2.25	0.98	29.67	0.01	0.40	4.24	99.36
p03-10	M1m	0.80	0.09	0.22	31.02	13.67	2.98	12.20	1.94	0.66	29.60	0.02	0.42	3.99	97.51
p03-10	M1m	0.85	0.16	0.30	29.44	13.18	2.78	12.95	2.53	1.09	29.75	0.00	0.35	4.75	98.01
p03-10	M1m	0.77	0.48	0.73	29.82	13.13	2.72	11.71	2.14	1.37	29.50	0.01	0.49	3.84	96.59
p03-10	M1m	1.21	0.47	0.33	30.18	14.87	2.76	10.96	1.31	0.67	29.71	0.00	0.87	6.86	100.14
p03-10	M1m	1.33	0.50	0.20	29.68	14.89	2.44	10.95	1.16	0.76	30.12	0.00	0.92	4.95	97.82
p03-10	M1m	1.04	0.72	0.22	29.87	14.49	2.97	12.37	1.39	0.92	29.41	0.00	0.79	3.50	97.60
p03-10	M1m	1.07	0.65	0.26	29.64	14.04	2.85	11.42	1.71	1.09	29.29	0.01	0.81	3.77	96.51
p03-10	M1m	1.12	0.45	0.31	29.59	13.82	3.18	11.57	1.72	1.21	29.36	0.02	0.78	5.41	98.45
p03-10	M1m	1.02	0.57	0.30	29.65	13.58	2.37	11.65	1.86	1.25	29.09	0.01	0.79	4.73	96.76
p03-10	M1m	1.15	0.51	0.49	29.58	13.93	3.02	11.06	1.51	1.11	29.05	0.04	0.77	6.30	98.44
p03-10	M1m	0.48	0.20	0.18	31.40	15.84	2.93	12.25	1.90	1.08	29.79	0.01	0.57	2.22	98.75
p03-10	M1m	0.97	0.08	0.12	29.79	14.07	3.11	12.74	2.06	1.19	29.83	0.02	0.55	4.39	98.81
p03-10	M1m	0.83	0.20	0.28	30.68	13.82	3.09	11.66	1.97	1.11	29.50	0.04	0.74	4.44	98.26
p03-10	M1m	0.91	0.07	0.09	31.11	15.44	2.76	11.86	1.71	0.94	29.90	0.06	0.33	4.22	99.31
p03-10	M1m	0.72	0.13	0.30	30.95	14.79	2.95	12.20	1.64	0.96	29.46	0.04	0.93	3.60	98.57
p03-10	M1m	0.99	0.09	0.12	29.99	14.24	2.84	12.23	1.89	1.05	29.85	0.04	0.59	4.46	98.28
p03-10	M1m	1.02	0.13	0.18	31.05	14.66	2.62	12.37	1.62	0.60	29.66	0.01	0.42	4.66	98.91
p03-10	M1m	0.92	0.19	0.42	29.46	14.74	3.00	11.96	1.84	0.75	29.22	0.04	1.13	4.67	98.22
p03-10	M1m	1.06	0.19	0.35	29.03	14.52	2.76	11.97	2.05	1.15	29.29	0.04	1.14	4.90	98.31
p03-10	M1m	1.03	0.16	0.38	30.69	15.19	2.60	11.85	1.83	0.99	29.51	0.06	0.93	4.42	99.53
p03-10	M1m	0.97	0.18	0.18	29.81	14.58	2.65	11.81	1.96	1.16	29.57	0.03	0.71	4.45	97.93
p03-10	M1m	1.08	0.12	0.33	30.15	14.98	2.93	10.97	1.41	0.59	29.39	0.00	0.60	5.44	97.90
p03-10	M1m	0.92	0.09	0.26	30.05	15.13	2.56	11.58	1.58	0.81	29.15	0.00	0.49	4.60	97.14
p03-10	M1m	0.95	0.13	0.26	30.01	15.18	2.86	11.94	1.66	0.89	29.32	0.02	0.65	4.33	98.10
p03-10	M1m	0.90	0.10	0.22	30.86	13.88	2.70	11.90	1.79	0.84	29.54	0.03	0.46	4.18	97.29
p03-10	M1m	1.00	0.14	0.19	29.95	15.06	3.06	11.72	1.48	0.52	29.26	0.03	0.43	4.71	97.46
p03-10	M1m	1.03	0.13	0.21	30.72	13.96	3.01	11.84	1.95	0.81	29.46	0.03	0.50	4.75	98.30
p03-10	M1m	0.79	0.34	0.23	29.94	13.66	2.67	12.86	1.91	1.50	29.62	0.04	0.34	3.91	97.70
p03-10	M1m	1.00	0.07	0.20	30.97	14.91	2.92	11.89	1.76	0.87	29.50	0.01	0.48	4.47	98.94
p03-10	M1m	0.87	0.07	0.32	31.34	14.82	3.10	11.61	1.62	0.84	29.93	0.02	0.53	4.28	99.27
p03-10	M1m	0.91	0.13	0.22	30.98	14.07	3.20	12.07	1.81	1.07	29.47	0.03	0.35	4.57	98.79
p03-10	M1m	1.03	0.06	0.20	30.88	14.40	3.37	11.61	2.00	1.06	29.44	0.03	0.40	4.88	99.27
p03-10	M1m	0.88	0.17	0.34	31.40	15.06	3.09	11.65	1.71	0.56	29.55	0.05	0.56	4.46	99.37
p03-10	M1m	1.05	0.11	0.51	30.42	14.87	3.25	11.52	1.73	0.97	29.41	0.00	0.50	5.27	99.54
p03-10	M1m	0.82	0.12	0.28	31.71	15.13	3.20	11.84	1.69	0.87	29.62	0.03	0.40	4.16	99.79

**Sidironero (suite)**

		CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
p03-10	M1m	1.01	0.06	0.21	31.38	14.90	3.34	11.66	1.82	0.80	29.62	0.04	0.43	4.59	99.75
p03-10	M1m	0.91	0.09	0.22	31.44	15.16	3.26	11.47	1.82	0.65	29.54	0.00	0.65	4.18	99.28
p03-10	M1m	0.97	0.12	0.32	31.00	15.03	2.94	11.89	1.92	0.76	29.79	0.03	0.72	4.84	100.22
p03-10	M1m	0.88	0.36	0.29	29.67	13.50	3.42	12.51	2.35	1.52	29.30	0.00	0.44	4.24	98.35
p03-10	M1m	0.99	0.13	0.23	30.61	14.08	3.05	12.42	2.16	1.26	30.20	0.00	0.54	4.61	100.18
p03-10	M1m	0.84	0.20	0.19	31.33	14.39	3.32	12.39	2.11	0.69	29.55	0.03	0.41	3.73	99.08
p03-10	M1m	0.86	0.15	0.23	30.88	14.77	3.25	11.20	1.91	1.11	29.79	0.03	0.50	4.07	98.65
p03-10	M1m	0.99	0.17	0.11	30.62	14.68	3.34	11.87	1.82	1.18	29.80	0.06	0.52	4.17	99.24
p03-10	M1m	0.91	0.10	0.33	30.93	14.73	3.17	11.63	2.00	0.82	29.60	0.06	0.76	4.51	99.42
p03-10	M1m	0.54	0.19	0.19	32.00	15.34	3.40	12.00	1.77	0.94	29.56	0.05	0.60	2.40	98.88
p03-9	M2	1.52	0.52	0.05	31.57	14.63	2.57	10.05	1.54	0.74	29.78	0.03	0.59	4.40	97.89
p03-9	M2	1.19	0.87	0.15	30.78	13.08	2.98	11.70	1.85	1.44	29.87	0.03	0.38	3.78	98.00
p03-9	M2	1.35	0.68	0.07	31.55	14.33	2.66	10.63	1.16	1.02	29.77	0.06	0.92	3.93	98.06
p03-9	M2	1.34	0.84	0.16	30.69	12.96	2.40	11.96	1.73	1.31	30.04	0.05	0.48	4.37	98.21
p03-9	M2	0.88	1.27	0.07	30.60	12.66	2.89	12.76	2.23	1.56	29.81	0.05	0.87	3.15	98.68
p03-9	M2	0.92	1.47	0.09	29.44	11.59	2.49	11.62	2.33	1.72	30.77	0.00	1.12	3.17	96.60
p03-9	M2	1.53	0.63	0.05	31.90	14.64	2.74	10.27	1.15	1.16	29.85	0.03	0.52	4.53	98.93
p03-9	M2	0.92	2.17	0.13	28.64	12.88	2.39	11.28	2.33	1.99	29.67	0.00	0.56	3.32	96.16
p03-9	M2	1.50	0.90	0.30	29.99	14.11	2.49	10.85	1.52	0.99	29.46	0.00	0.53	5.51	98.07
p03-9	M2	1.35	1.05	0.27	29.06	13.71	2.64	10.76	1.73	1.28	29.61	0.00	0.57	5.23	97.16
p03-9	M2	1.63	1.21	0.30	29.67	14.30	2.70	10.44	1.40	1.19	29.29	0.00	0.41	6.38	98.86
p03-9	M2	1.54	1.14	0.32	28.72	13.78	2.55	10.68	1.33	1.01	29.58	0.00	0.54	6.27	97.36
p03-9	M2	1.25	1.32	0.92	29.73	12.78	2.64	11.09	2.06	1.29	29.35	0.03	0.66	6.08	99.09
p03-9	M2	1.83	0.64	0.11	28.90	13.24	2.28	11.21	1.83	1.20	29.93	0.05	0.66	7.07	98.85
p03-9	M2	1.08	0.83	0.14	30.40	12.79	2.99	12.57	2.09	1.10	29.64	0.02	0.77	3.50	97.81
p03-9	M2	0.89	0.74	1.51	28.67	15.20	2.69	9.80	1.44	1.52	27.58	0.02	0.32	9.09	99.39
p03-9	M2	1.26	0.62	0.11	29.88	13.79	2.35	11.34	1.86	1.26	29.65	0.04	0.53	4.21	96.78
p03-9	M2	0.92	0.53	0.11	30.97	13.81	2.63	11.69	1.83	0.99	29.12	0.02	0.53	3.53	96.59
P03-10	M2	1.01	1.77	0.20	28.77	13.40	2.97	11.24	2.20	1.86	29.52	0.02	0.59	3.48	96.90
P03-10	M2	1.25	1.39	0.28	28.85	13.37	3.05	11.28	2.29	1.60	29.28	0.02	0.66	4.03	97.23
P03-10	M2	0.98	0.65	0.22	29.26	13.22	3.16	12.53	2.50	1.73	29.80	0.02	0.56	3.53	98.04
P03-10	M2	1.06	1.65	0.29	28.59	13.10	3.04	12.32	2.17	2.20	29.90	0.00	0.52	3.46	98.17
P03-10	M2	0.87	2.00	0.27	27.63	12.60	2.89	12.62	2.17	2.17	30.88	0.00	0.73	3.50	98.21
P03-10	M2	1.22	0.93	0.13	31.25	12.71	3.14	11.77	2.08	1.47	29.50	0.01	0.38	3.83	98.33
P03-10	M2	1.10	0.78	0.21	31.62	13.54	3.09	11.66	1.73	0.95	28.47	0.00	0.50	3.97	97.52
P03-10	M2	1.02	0.72	0.16	31.25	13.08	3.18	12.26	1.94	1.12	28.98	0.00	0.56	4.07	98.24
P03-10	M2	1.01	0.83	0.12	31.87	13.27	3.16	11.92	1.92	1.12	29.85	0.01	0.53	3.28	98.76
P03-10	M2	0.92	0.92	0.12	28.24	15.22	0.00	12.78	2.51	1.69	30.97	0.02	0.72	2.73	96.71
P03-10	M2	0.90	1.57	0.14	29.73	11.56	3.39	12.06	2.53	1.62	30.57	0.02	0.98	3.18	98.10
P03-10	M2	0.89	1.65	0.10	29.88	11.80	3.41	12.83	2.44	1.67	30.45	0.01	0.95	2.66	98.61
P03-10	M2	1.20	0.76	0.13	31.05	13.52	3.22	11.27	1.93	1.47	29.07	0.00	0.43	3.15	97.09
P03-10	M2	0.76	0.97	0.10	33.73	13.99	2.78	10.59	1.75	1.09	30.52	0.02	0.77	2.57	99.55
P03-10	M2	0.55	0.74	0.15	30.35	12.82	3.30	14.56	2.44	1.85	30.23	0.02	0.56	2.25	99.69
P03-10	M2	0.36	0.40	0.14	29.90	10.73	3.44	16.12	2.99	2.01	29.54	0.02	0.31	1.85	97.66
P03-10	M2	0.21	0.62	0.09	29.76	12.34	3.28	15.99	2.78	1.51	30.16	0.00	0.50	0.32	97.41

**Sidironero (suite)**

		CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
P03-10	M2	0.23	0.76	0.14	29.95	12.29	3.29	15.27	3.09	1.58	30.14	0.00	0.46	0.28	97.34
P03-10	M2	0.73	1.37	0.90	28.74	13.29	2.73	13.05	2.20	1.78	30.11	0.01	0.80	2.60	98.17
P03-10	M2	0.84	0.70	0.20	29.02	13.79	2.38	12.29	2.24	1.65	30.09	0.00	0.63	4.19	97.91
P03-10	M2	0.89	0.89	0.59	28.69	13.02	2.78	11.93	2.21	1.60	29.45	0.03	0.49	4.43	96.87
P03-10	M2	0.86	0.62	0.30	30.00	13.95	3.30	11.76	2.15	1.41	29.70	0.02	0.59	3.97	98.51
P03-10	M2	0.84	1.01	1.41	29.42	13.50	3.12	12.45	2.24	1.44	29.10	0.00	0.43	3.67	98.52
P03-10	M2	0.67	0.57	0.56	30.77	14.08	3.03	11.70	2.03	1.36	29.19	0.01	0.46	3.29	97.60
P03-10	M2	0.87	0.82	0.18	29.80	13.85	2.88	11.93	2.26	1.60	29.64	0.00	0.52	3.82	98.04
P03-10	M2	0.86	0.66	0.25	30.09	13.93	2.96	12.04	2.13	1.32	29.55	0.02	0.48	3.99	98.18
P03-10	M2	0.98	0.53	0.30	29.14	13.17	3.06	11.33	2.00	1.30	29.46	0.02	0.50	5.52	97.21
P03-10	M2	1.07	1.12	0.50	28.50	13.24	2.79	11.95	1.84	1.68	29.92	0.01	0.76	4.85	98.13
P03-10	M2	0.81	1.30	0.90	28.37	15.97	2.20	10.56	1.06	0.82	29.01	0.08	0.31	6.61	97.95
p03-9	M1i	1.15	0.61	0.08	30.61	12.95	2.93	12.25	2.10	1.33	29.75	0.06	0.81	4.59	99.10
p03-9	M1i	1.65	0.60	0.06	31.10	15.46	2.54	10.32	1.61	1.05	29.57	0.03	0.54	4.22	98.66
p03-9	M1i	1.27	0.79	0.90	29.58	14.74	2.12	10.73	1.65	1.44	29.27	0.02	0.44	3.49	96.36
p03-9	M1i	1.25	0.41	0.08	29.64	13.45	2.77	12.64	2.28	1.47	29.89	0.08	0.71	4.65	99.18
p03-9	M1i	1.64	1.07	0.09	26.88	12.28	2.77	12.60	2.62	1.89	29.80	0.03	0.75	4.82	97.08
p03-9	M1i	1.15	0.88	0.13	29.15	13.41	2.88	11.67	2.13	1.58	29.54	0.05	0.63	4.09	97.18
p03-9	M1i	1.35	0.76	0.13	28.66	14.39	2.43	11.31	2.13	1.51	29.41	0.06	0.71	4.35	97.06
p03-9	M1i	1.97	1.22	0.37	27.94	14.47	2.33	9.45	1.23	0.65	28.90	0.00	0.44	7.79	96.69
p03-9	M1i	1.26	2.16	0.32	25.46	13.09	2.55	11.60	2.24	2.16	30.09	0.05	0.80	6.03	97.69
p03-9	M1i	1.13	0.23	0.40	31.12	15.85	2.69	10.83	1.31	0.96	29.81	0.04	0.28	5.76	100.36
p03-9	M1i	0.85	0.34	0.77	31.39	14.87	2.83	11.70	1.20	0.42	28.56	0.02	0.16	5.66	98.72
p03-9	M1i	0.80	0.84	0.13	32.02	15.39	3.15	11.18	1.64	0.98	29.21	0.00	0.22	3.02	98.48
p03-9	M1i	1.16	0.55	0.23	29.99	14.91	2.87	11.08	1.98	1.61	30.06	0.01	0.57	4.78	99.69
p03-9	M1i	1.12	0.71	0.23	30.09	14.25	3.01	11.13	1.97	1.07	29.89	0.00	0.45	4.30	98.10
p03-9	M1i	1.09	0.80	0.24	30.21	14.66	2.33	10.67	1.88	1.64	29.84	0.02	0.49	4.32	98.10
p03-9	M1i	1.67	0.40	0.09	30.63	15.38	2.65	10.32	1.42	0.90	28.69	0.02	0.65	4.60	97.34
p03-9	M1i	1.00	0.44	0.15	33.01	14.65	2.83	9.86	1.30	0.72	29.12	0.03	0.33	5.13	98.49
p03-9	M1i	1.49	0.58	0.11	30.93	14.00	2.76	10.52	1.52	1.13	29.58	0.06	0.69	4.98	98.27
p03-9	M1i	1.05	0.66	0.14	31.27	14.59	3.03	11.30	1.74	0.88	29.52	0.01	0.42	4.02	98.53
p03-9	M1i	0.80	0.53	0.18	32.70	14.21	2.24	9.75	1.54	0.72	29.40	0.01	0.68	3.67	96.36
p03-9	M1i	1.19	0.68	0.33	26.70	10.23	2.47	13.15	2.98	2.37	29.34	0.07	0.69	6.65	96.70
p03-9	M1i	0.75	0.72	0.15	32.72	13.04	2.68	11.65	2.33	1.75	29.58	0.03	0.51	3.43	99.24
p03-9	M1i	1.08	0.12	0.29	31.38	12.35	2.70	11.67	2.10	1.52	29.33	0.07	0.82	5.36	98.68
p03-9	M1i	2.57	0.26	0.14	30.08	14.94	2.00	8.92	1.29	0.61	29.44	0.08	0.72	7.82	98.80
p03-9	M1i	1.02	0.10	0.28	31.14	12.87	3.02	11.86	2.27	1.47	29.35	0.05	0.88	5.49	99.65
p03-9	M1i	2.11	0.36	0.08	31.71	13.81	2.12	9.69	0.98	0.85	29.33	0.04	0.62	6.08	97.71
p03-9	M1i	1.10	0.10	0.31	29.45	12.89	2.85	11.97	2.22	1.35	31.04	0.08	0.74	5.22	99.19
p03-9	M1i	1.68	0.30	0.21	30.51	13.52	2.40	9.84	1.29	1.00	30.32	0.07	0.67	4.72	96.45
p03-9	M1i	1.82	0.21	0.09	31.98	13.80	2.65	9.82	1.45	1.29	29.07	0.07	0.66	5.36	98.19
p03-9	M1i	0.80	0.53	0.18	32.70	14.21	2.24	9.75	1.54	0.72	29.40	0.01	0.68	3.67	96.36
p03-9	M1i	1.04	1.52	0.17	29.88	12.86	3.16	10.86	1.89	0.92	29.82	0.04	0.44	5.10	97.59
p03-9	M1i	1.08	1.58	0.15	29.84	13.82	2.60	11.01	1.75	0.84	29.83	0.02	0.48	5.30	98.20
p03-9	M1i	0.75	1.28	0.11	31.15	13.27	2.92	11.72	1.82	0.85	29.60	0.03	0.33	3.46	97.20



**Sidironero (suite)**

		CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
p03-9	M1i	0.96	1.47	0.18	30.84	14.03	2.59	10.87	1.88	1.06	30.04	0.04	0.38	4.57	98.80
p03-9	M1i	1.13	0.67	0.81	30.54	13.73	3.32	10.71	1.81	0.86	31.13	0.04	0.64	4.94	100.25
p03-9	M1i	0.92	1.43	0.16	31.24	13.84	2.86	11.30	1.51	0.97	29.90	0.06	0.40	4.61	99.11
p03-9	M1i	0.79	0.07	0.11	33.61	13.34	2.63	10.70	1.44	0.76	29.69	0.02	0.42	3.89	97.40
p03-9	M1i	1.50	0.49	0.05	32.14	14.41	2.35	9.53	1.18	0.66	30.06	0.03	0.83	6.23	99.39
p03-9	M1i	0.79	0.17	0.13	33.20	13.63	2.28	11.04	1.42	1.11	29.63	0.01	0.43	3.95	97.70
p03-10	M1i	0.75	0.16	0.25	29.56	14.33	2.95	12.59	2.42	1.39	29.67	0.04	0.61	4.43	99.02
p03-10	M1i	1.94	0.33	0.26	25.52	10.04	2.57	14.22	2.86	1.61	29.79	0.12	1.98	8.36	99.41
p03-10	M1i	0.77	0.38	0.20	29.95	14.02	2.86	12.08	2.16	1.62	29.86	0.03	0.55	4.15	98.53
p03-10	M1i	0.80	0.20	0.19	29.25	14.33	2.64	11.44	2.04	1.46	29.75	0.05	0.69	4.46	97.19
p03-10	M1i	1.88	0.24	0.61	23.95	9.74	2.91	14.43	3.08	1.82	29.21	0.09	1.94	9.40	99.09
p03-10	M1i	1.62	0.22	0.82	23.36	8.61	2.92	15.24	3.34	1.88	28.84	0.11	1.52	9.85	98.16
p03-10	M1i	0.98	0.41	0.12	31.14	14.71	2.83	12.31	1.72	1.01	30.16	0.04	0.43	4.26	100.02
p03-10	M1i	0.93	0.33	0.14	30.70	14.68	2.74	12.08	1.68	0.72	29.98	0.02	0.30	4.26	98.46
p03-10	M1i	1.19	0.54	0.31	30.01	14.14	2.66	9.99	1.59	0.81	29.52	0.05	0.41	6.03	97.18
p03-10	M1i	1.22	0.06	2.00	27.95	16.82	2.42	8.34	0.68	0.32	27.43	0.09	0.64	11.24	99.16
p03-10	M1i	1.29	0.09	1.74	28.18	16.87	2.51	8.33	0.50	0.24	27.46	0.06	0.74	12.17	100.14
p03-9	M0	0.29	0.30	0.04	37.71	18.01	2.58	8.71	0.50	0.35	30.21	0.00	0.14	0.97	99.82
p03-9	M0	0.43	0.06	0.02	36.96	20.94	2.07	6.05	0.10	0.23	29.88	0.00	0.00	0.78	97.52
p03-9	M0	0.31	0.13	0.00	38.94	20.63	1.99	6.45	0.30	0.00	29.54	0.01	0.02	0.67	99.00
p03-9	M0	0.30	0.10	0.00	39.43	20.16	2.04	6.78	0.10	0.00	29.79	0.05	0.01	0.80	99.54
p03-9	M0	0.50	0.23	0.03	37.80	19.22	2.26	7.89	0.22	0.38	29.75	0.00	0.12	1.54	99.94
p03-9	M0	0.36	0.25	0.03	37.31	16.97	2.45	8.80	0.59	0.35	29.85	0.00	0.08	1.09	98.14
p03-9	M0	0.41	0.34	0.10	37.83	16.45	3.23	8.99	0.63	0.20	29.56	0.05	0.14	1.17	99.05

*M1m: cœur mésozoïque des monazites matrice pauvre en Y*

*M1i : monazite mésozoïque incluse dans le grenat ou le disthène*

*M2: monazite cénozoïque de matrice, riche en Y.*

## Annexe 4-B : Datation sur les monazites de Sidironero et Chepelare

### M1 and M0 monazite (Sidironero)

Sample		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)	
		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	$2\sigma$ (%)	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	$2\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$2\sigma$ (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$2\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$2\sigma$ (%)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$2\sigma$
P03-9a	M1m	0.0066	2.4	133	3	0.0207	2.4	132	3	0.1573	2.5	148	4
P03-9a	M1m	0.0071	2.3	142	3	0.0224	2.4	143	3	0.2616	2.6	236	5
P03-9a	M1m	0.0069	2.3	139	3	0.0219	2.4	140	3	0.2997	2.5	266	6
P03-9a	M1m	0.0069	2.3	140	3	0.0217	2.4	139	3	0.2599	2.5	235	5
P03-9a	M1m	0.0059	2.4	119	3	0.0191	2.4	122	3	0.2590	2.5	234	5
P03-9a	M1m	0.0071	2.3	143	3	0.0224	2.4	143	3	0.2532	2.6	229	5
P03-9a	M1m	0.0069	2.3	138	3	0.0218	2.4	139	3	0.2443	2.5	222	5
P03-9a	M1m	0.0068	2.3	138	3	0.0215	2.4	137	3	0.3046	2.5	270	6
P03-9Bv	M1m	0.0079	2.3	159	4	0.0247	2.5	157	4	0.3089	2.9	273	7
P03-9Bv	M1m	0.0078	2.3	157	4	0.0249	2.5	158	4	0.3101	3.1	274	8
P03-9Bv	M1m	0.0070	2.3	141	3	0.0230	2.6	147	4	0.3044	3.4	270	8
P03-9b	M1m	0.0070	2.3	141	3	0.0219	2.6	140	4	0.2446	2.9	222	6
P03-9b	M1m	0.0073	2.5	148	3	0.0229	2.4	146	4	0.2529	2.5	229	5
P03-9b	M1m	0.0071	2.2	143	3	0.0229	2.4	146	4	0.3861	2.5	332	7
P03-9b	M1m	0.0072	2.2	144	3	0.0234	2.5	149	4	0.4275	2.5	361	8
P03-9b	M1m	0.0069	2.3	139	3	0.0219	2.5	140	3	0.3493	2.5	304	7
P03-9b	M1m	0.0073	2.2	146	3	0.0238	2.4	151	4	0.3547	2.5	308	7
P03-9b	M1m	0.0075	2.4	151	3	0.0239	2.4	152	4	0.3231	2.5	284	6
P03-9b	M1m	0.0067	2.4	135	3	0.0213	2.4	136	3	0.2797	2.7	250	6
P03-9b	M1m	0.0059	2.0	120	3	0.0191	2.3	122	3	0.2564	2.6	232	5
P03-9b	M1m	0.0062	2.3	125	3	0.0194	2.3	124	3	0.1944	2.5	180	4
P03-9a	M1m	0.0074	2.2	149	3	0.0232	2.3	148	3	0.2483	2.4	225	5
P03-9a	M1m	0.0067	2.4	135	3	0.0208	2.4	133	3	0.1628	2.9	153	4
P03-9b	M1m	0.0064	2.5	130	3	0.0197	2.6	126	3	0.2492	2.7	226	6
P03-9b	M1m	0.0062	2.6	124	3	0.0193	2.6	123	3	0.2285	2.7	209	5
P03-9b	M1m	0.0067	2.4	134	3	0.0213	2.6	136	4	0.3064	3.0	271	7
P03-9b	M1m	0.0066	2.4	133	3	0.0200	2.7	127	3	0.2407	3.3	219	6
P03-9a	M1m	0.0069	2.6	139	3	0.0216	2.7	138	4	0.2707	2.8	243	6
P03-9a	M1m	0.0078	2.6	157	4	0.0240	2.6	153	4	0.3069	2.8	272	7
P03-9a	M1m	0.0070	2.6	140	3	0.0215	2.6	137	4	0.2351	2.9	214	6
P03-10	M1m	0.0059	2.4	120	3	0.0194	2.6	124	3	0.2890	2.8	258	6
P03-10	M1m	0.0061	2.6	122	3	0.0200	2.9	128	4	0.2526	5.6	229	11
P03-10	M1m	0.0061	2.6	124	3	0.0204	2.9	130	4	0.3855	3.5	331	10
P03-10	M1m	0.0064	2.5	129	3	0.0192	2.6	123	3	0.2236	3.0	205	6
P03-10	M1m	0.0066	3.1	132	4	0.0196	3.9	125	5	1.7906	4.4	1042	29
P03-10	M1m	0.0066	2.4	132	3	0.0213	2.7	136	4	0.2632	3.4	237	7
P03-10	M1m	0.0070	2.6	141	3	0.0214	2.6	136	4	0.1787	2.8	167	4
P03-10	M1m	0.0071	2.5	143	3	0.0221	2.6	141	4	0.2042	2.8	189	5
P03-10	M1i	0.0068	2.3	138	3	0.0215	2.4	137	3	0.1725	2.6	162	4
P03-10	M1i	0.0074	2.4	149	4	0.0234	2.5	149	4	0.2824	2.7	253	6
P03-10	M1i	0.0076	2.4	153	4	0.0241	2.5	153	4	0.2807	2.6	251	6
P03-10	M1i	0.0077	2.3	155	4	0.0241	2.5	154	4	0.3135	2.5	277	6
P03-10	M1i	0.0077	2.3	155	4	0.0242	2.5	154	4	0.2313	2.5	211	5
P03-9a	M1i	0.0073	2.2	146	3	0.0227	2.4	145	3	0.2606	2.5	235	5

**M1 and M0 monazite (Sidironero)**

Sample		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)	
		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	2 $\sigma$ (%)	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	2 $\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2 $\sigma$ (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2 $\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2 $\sigma$ (%)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2 $\sigma$
P03-10	M1i	0.0077	2.3	155	4	0.0242	2.5	154	4	0.2313	2.5	211	5
P03-9a	M1i	0.0073	2.2	146	3	0.0227	2.4	145	3	0.2606	2.5	235	5
P03-9a	M1i	0.0077	2.3	155	3	0.0238	2.3	152	4	0.3351	2.5	294	6
P03-9a	M1i	0.0068	2.4	137	3	0.0217	2.4	138	3	0.2915	2.6	260	6
P03-9a	M1i	0.0077	2.3	154	3	0.0240	2.3	153	4	0.3228	2.5	284	6
P03-9b	M1i	0.0072	2.2	144	3	0.0235	2.4	150	4	0.3720	2.6	321	7
P03-9b	M1i	0.0075	2.1	152	3	0.0236	2.4	151	4	0.3152	2.6	278	6
P03-9b	M1i	0.0074	2.2	149	3	0.0234	2.4	149	4	0.3063	2.7	271	7
P03-9b	M1i	0.0069	2.3	139	3	0.0228	2.4	146	3	0.3647	2.6	316	7
P03-9b	M1i	0.0071	2.2	144	3	0.0233	2.3	149	3	0.3716	2.5	321	7
P03-9b	M1i	0.0073	2.2	147	3	0.0235	2.3	150	3	0.3762	2.5	324	7
P03-9b	M1i	0.0083	2.2	168	4	0.0261	2.4	166	4	0.5372	2.6	437	9
P03-9b	M1i	0.0084	2.4	168	4	0.0276	2.6	175	4	0.6629	2.7	516	11
P03-9b	M1i	0.0072	2.5	145	4	0.0235	2.6	150	4	0.3767	2.7	325	8
P03-9b	M1i	0.0066	2.1	132	3	0.0214	2.2	136	3	0.3488	2.5	304	7
P03-9b	M1i	0.0075	2.1	152	3	0.0234	2.2	149	3	0.2822	2.3	252	5
P03-9b	M1i	0.0075	2.1	150	3	0.0231	2.3	147	3	0.2649	2.4	239	5
P03-9b	M1i	0.0073	2.2	146	3	0.0231	2.3	147	3	0.2845	2.4	254	5
P03-9b	M1i	0.0066	2.1	133	3	0.0208	2.2	133	3	0.2673	2.4	241	5
P03-9b	M1i	0.0071	2.3	143	3	0.0227	2.4	144	3	0.2825	3.3	253	7
P03-9b	M1i	0.0071	2.3	143	3	0.0221	2.3	141	3	0.2704	2.4	243	5
P03-9b	M1i	0.0075	2.1	151	3	0.0234	2.2	149	3	0.2804	2.3	251	5
P03-9b	M1i	0.0072	2.2	145	3	0.0234	2.2	149	3	0.2874	2.3	257	5
P03-9a	M1i	0.0069	2.3	138	3	0.0221	2.4	141	3	0.2208	2.6	203	5
P03-9a	M1i	0.0068	2.4	137	3	0.0216	2.3	138	3	0.2240	2.6	205	5
P03-9b	M1i	0.0076	2.1	153	3	0.0240	2.3	153	4	0.3352	2.5	294	7
P03-9b	M1i	0.0066	2.1	133	3	0.0209	2.3	133	3	0.2686	2.4	242	5
P03-9b	M1i	0.0071	2.3	143	3	0.0235	2.4	150	4	0.3357	3.0	294	8
P03-9b	M1i	0.0063	2.2	128	3	0.0202	2.3	129	3	0.2572	2.6	232	5
P03-9b	M1m	0.0070	2.3	140	3	0.0217	2.5	139	3	0.1972	2.6	183	4
P03-9b	M1i	0.0057	2.1	115	3	0.0202	2.4	129	3	0.3055	2.7	271	6
P03-9b	M1i	0.0060	2.3	121	3	0.0226	2.3	144	3	0.3609	2.5	313	7
P03-9b	M1m	0.0070	2.3	141	3	0.0234	2.2	149	3	0.4269	2.4	361	7
P03-9b	M1m	0.0070	2.3	141	3	0.0234	2.3	149	3	0.3786	2.6	326	7
P03-9b	M1m	0.0078	2.3	156	4	0.0231	2.3	147	3	0.2449	2.5	222	5
P03-9b	M1i	0.0070	2.3	140	3	0.0207	2.4	132	3	0.3956	2.5	339	7
P03-9b	M1i	0.0076	2.4	152	3	0.0226	2.3	144	3	0.2030	2.3	188	4
P03-9b	M1i	0.0071	2.2	144	3	0.0214	2.3	136	3	0.2112	2.5	195	5
P03-9b	M1i	0.0061	2.3	123	3	0.0226	2.5	144	3	0.4604	2.9	385	9
P03-9b	M1m	0.0063	2.5	128	3	0.0214	2.8	137	4	0.4789	3.3	397	11
P03-9b	M1m	0.0067	2.4	135	3	0.0190	2.7	122	3	0.1484	3.5	141	5
P03-9b	M1i	0.0065	2.5	130	3	0.0218	2.5	139	3	0.3275	2.8	288	7
P03-9b	M1m	0.0072	2.2	145	3	0.0215	2.5	137	3	0.2675	3.1	241	7
P03-9b	M1m	0.0075	2.4	151	4	0.0225	2.5	143	4	0.2796	2.9	250	7
P03-9b	M1m	0.0062	2.3	125	3	0.0185	2.6	118	3	0.2901	3.6	259	8
P03-9b	M1m	0.0074	2.4	148	4	0.0254	2.9	162	5	0.7305	4.0	557	17
P03-9b	M0	0.0090	2.4	182	4	0.0364	2.6	231	6	1.6906	2.7	3648	37
P03-9b	M0	0.0093	2.4	187	4	0.0332	2.7	210	5	1.4275	2.8	3531	42
P03-9b	M0	0.0089	2.2	179	4	0.0361	2.5	229	6	1.5144	2.7	3492	40

**M1 monazite (Chepelare)**

Sample		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)	
		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	2 $\sigma$ (%)	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	2 $\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2 $\sigma$ (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2 $\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2 $\sigma$ (%)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2 $\sigma$
P04-630	M1m	0.00735	2.18	148	3	0.02297	2.61	146	4	0.27276	2.64	245	6

**M1 monazite (Chepelare)**

Sample		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)	
		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	2 $\sigma$ (%)	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	2 $\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2 $\sigma$ (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2 $\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2 $\sigma$ (%)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2 $\sigma$
P04-630	M1m	0.0062	2.3	125	3	0.0201	2.6	128	3	0.2202	2.7	202	5
P04-630	M1m	0.0065	2.1	131	3	0.0206	2.6	131	3	0.5726	2.7	460	10
P04-630	M1m	0.0068	2.4	136	3	0.0223	2.6	142	4	0.2345	2.7	214	5
P04-630	M1m	0.0070	2.3	141	3	0.0225	2.6	144	4	0.2600	2.7	235	6
P04-630	M1m	0.0074	2.2	148	3	0.0238	2.6	152	4	0.2973	2.7	264	6
P04-630	M1m	0.0066	2.4	133	3	0.0210	2.6	134	3	0.1671	2.6	157	4
P04-630	M1m	0.0062	2.3	124	3	0.0201	2.6	129	3	0.1733	2.7	162	4
P04-630	M1m	0.0063	2.2	127	3	0.0207	2.6	132	3	0.1885	2.7	175	4
P04-630	M1m	0.0068	2.4	136	3	0.0217	2.6	139	4	0.2015	2.7	186	5
P04-630	M1m	0.0060	2.3	122	3	0.0200	2.6	128	3	0.1617	2.6	152	4
P04-630	M1m	0.0060	2.3	121	3	0.0198	2.6	126	3	0.1463	2.8	139	4
P04-630	M1m	0.0058	2.4	116	3	0.0184	2.6	118	3	0.1649	2.7	155	4
P04-630	M1m	0.0066	2.4	133	3	0.0199	2.6	127	3	0.1520	2.8	144	4
P04-630	M1m	0.0068	2.4	137	3	0.0208	2.6	132	3	0.1726	2.6	162	4
P04-630	M1m	0.0069	2.3	140	3	0.0224	2.6	143	4	0.2000	2.6	185	5
P04-630	M1m	0.0077	2.3	155	4	0.0239	2.6	152	4	0.2275	2.6	208	5
P04-630	M1m	0.0068	2.3	137	3	0.0212	2.7	135	4	0.1517	2.7	143	4
ZA-877	M1m	0.0061	2.3	123	3	0.0199	2.9	127	4	0.3815	3.6	328	10
P04-630	M1m	0.0060	2.3	122	3	0.0195	2.7	125	3	0.1713	2.8	161	4
P04-630	M1m	0.0067	2.4	134	3	0.0212	2.7	135	4	0.2087	2.9	193	5
P04-630	M1m	0.0060	2.3	122	3	0.0193	2.7	123	3	0.1805	2.8	169	4
ZA-877	M1	0.0069	2.3	139	3	0.0219	2.6	140	4	0.1857	2.8	173	5
ZA-877	M1	0.0067	2.4	135	3	0.0207	2.7	132	4	0.8378	2.9	618	13
ZA-877	M1	0.0074	2.4	150	4	0.0226	2.6	144	4	0.2760	2.6	247	6
ZA-877	M1	0.0071	2.5	143	3	0.0222	2.5	141	4	0.2017	2.7	187	5
ZA-877	M1	0.0070	2.6	142	3	0.0222	2.5	141	4	0.2935	2.7	261	6
ZA-877	M1	0.0072	2.5	144	3	0.0217	2.5	138	3	0.2203	2.6	202	5
ZA-877	M1	0.0072	2.5	144	3	0.0215	2.5	137	3	0.1874	2.6	174	4
ZA-877	M1	0.0068	2.3	137	3	0.0211	2.6	134	3	0.2204	2.8	202	5
ZA-877	M1	0.0074	2.4	148	4	0.0228	2.5	145	4	0.2254	2.6	206	5
ZA-877	M1	0.0067	2.4	135	3	0.0206	2.5	131	3	0.1731	2.8	162	4
ZA-877	M1	0.0076	2.4	153	4	0.0243	2.6	155	4	0.5330	2.9	434	10
ZA-877	M1	0.0059	2.4	119	3	0.0177	2.5	113	3	0.1278	2.7	122	3
ZA-877	M1	0.0068	2.4	136	3	0.0209	2.5	133	3	0.1557	2.6	147	4
ZA-877	M1	0.0066	2.4	132	3	0.0201	2.5	128	3	0.1475	2.9	140	4
ZA-877	M1	0.0063	2.5	127	3	0.0195	2.5	124	3	0.1407	3.0	134	4
ZA-877	M1	0.0072	2.5	145	3	0.0224	2.5	143	4	0.2376	2.7	217	5
HP28	M1m	0.0077	2.3	155	4	0.0246	2.7	157	4	0.3599	2.8	312	8
HP28	M1m	0.0071	2.2	144	3	0.0222	2.6	141	4	0.2224	2.7	204	5
HP28	M1m	0.0072	2.2	146	3	0.0225	2.7	143	4	0.2175	2.7	200	5
HP28	M1m	0.0064	2.5	129	3	0.0203	2.7	129	3	0.2063	2.8	191	5
HP28	M1m	0.0067	2.4	135	3	0.0215	2.7	137	4	0.2334	2.8	213	5
HP28	M1m	0.0075	2.4	150	4	0.0231	2.7	148	4	0.2274	2.9	208	5
HP28	M1m	0.0065	2.4	132	3	0.0203	2.8	130	3	0.1620	3.2	152	5
HP28	M1m	0.0069	2.3	138	3	0.0216	2.7	138	4	0.2024	2.9	187	5
HP28	M1m	0.0073	2.5	146	3	0.0229	2.7	146	4	0.2168	3.0	199	5
HP28	M1m	0.0070	2.3	141	3	0.0219	2.7	140	4	0.2147	2.9	198	5
P04-630 <sup>a</sup>	M1m	0.0062	2.3	124	3	0.0200	2.6	128	3	0.2300	3.2	210	6
P04-630 <sup>a</sup>	M1m	0.0078	2.3	156	4	0.0251	2.6	160	4	0.3269	3.4	287	8
P04-630 <sup>a</sup>	M1m	0.0077	2.3	154	4	0.0244	2.6	156	4	0.2768	3.5	248	8
P04-630 <sup>a</sup>	M1m	0.0074	2.4	150	4	0.0232	2.7	148	4	0.2748	3.5	247	8
P04-630 <sup>a</sup>	M1i	0.0061	2.3	124	3	0.0198	2.8	126	4	0.1417	6.1	135	8

**M1 monazite (Chepelare)**

Sample		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)	
		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	$2\sigma$ (%)	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	$2\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$2\sigma$ (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$2\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$2\sigma$ (%)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$2\sigma$
P04-630 <sup>a</sup>	M1i	0.0062	2.3	124	3	0.0205	2.9	131	4	0.1427	7.3	136	9
P04-630 <sup>a</sup>	M1i	0.0063	2.5	127	3	0.0204	3.1	130	4	0.1775	7.8	166	12
ZA877	M1	0.0070	2.6	142	4	0.0220	2.8	140	4	0.1743	2.9	163	4
ZA877	M1	0.0072	2.5	145	4	0.0215	2.8	137	4	0.1536	2.8	145	4
ZA877	M1	0.0069	2.6	138	4	0.0206	2.8	131	4	0.1455	2.8	138	4
ZA877	M1	0.0070	2.6	141	4	0.0218	2.8	139	4	0.1675	3.6	157	5
ZA877	M1	0.0069	2.6	140	4	0.0214	2.8	136	4	0.1633	2.8	154	4
ZA877	M1	0.0071	2.5	143	4	0.0215	2.8	137	4	0.1713	3.0	161	4
ZA877	M1	0.0070	2.6	141	4	0.0224	2.8	143	4	0.1876	3.1	175	5
ZA877	M1	0.0073	2.5	146	4	0.0224	2.8	143	4	0.1695	2.8	159	4
ZA877	M1	0.0057	2.4	115	3	0.0171	2.8	109	3	0.1107	3.4	107	3
ZA877	M1	0.0073	2.5	148	4	0.0223	2.8	142	4	0.1763	2.8	165	4
ZA877	M1	0.0065	2.5	131	3	0.0203	2.8	129	4	0.1459	3.4	138	4
ZA877	M1	0.0072	2.5	145	4	0.0221	2.7	141	4	0.1661	2.7	156	4
ZA877	M1	0.0073	2.5	147	4	0.0219	2.7	140	4	0.1705	2.8	160	4
ZA877	M1	0.0065	2.5	131	3	0.0210	2.8	134	4	0.1616	3.0	152	4
ZA877	M1	0.0062	2.6	125	3	0.0191	2.7	122	3	0.1456	2.8	138	4
ZA877	M1	0.0062	2.6	124	3	0.0188	2.8	120	3	0.1315	3.0	125	4
ZA877	M1	0.0065	2.4	132	3	0.0201	2.7	129	3	0.1416	2.9	135	4
ZA877	M1	0.0068	2.6	137	3	0.0215	2.7	137	4	0.1618	2.8	152	4
ZA877	M1	0.0073	2.5	148	4	0.0226	2.7	144	4	0.1822	2.8	170	4
ZA877	M1	0.0077	2.6	154	4	0.0236	2.7	150	4	0.2849	3.0	255	7
ZA877	M1	0.0080	2.5	162	4	0.0244	2.7	156	4	0.2057	3.7	190	6
ZA877	M1	0.0075	2.4	150	4	0.0228	2.6	146	4	0.2284	3.1	209	6
ZA877	M1	0.0066	2.4	134	3	0.0203	2.6	129	3	0.1427	2.7	135	3
ZA877	M1	0.0065	2.5	132	3	0.0202	2.6	129	3	0.1401	2.8	133	3
ZA877	M1	0.0074	2.4	149	4	0.0224	2.7	143	4	0.1730	3.7	162	6
ZA877	M1	0.0073	2.5	146	4	0.0226	2.6	144	4	0.1998	2.6	185	4
ZA877	M1	0.0066	2.4	133	3	0.0206	2.6	131	3	0.1537	2.9	145	4
ZA877	M1	0.0069	2.3	138	3	0.0211	2.6	134	3	0.1548	2.8	146	4
ZA877	M1	0.0058	2.4	116	3	0.0180	2.7	115	3	0.1200	3.8	115	4
ZA877	M1	0.0071	2.5	143	3	0.0219	2.6	140	4	0.1828	2.7	171	4
ZA877	M1	0.0066	2.4	133	3	0.0204	2.6	130	3	0.1392	3.0	132	4
ZA877	M1	0.0076	2.4	153	4	0.0236	2.5	150	4	0.2681	2.6	241	6
ZA877	M1	0.0072	2.5	144	4	0.0216	2.6	138	3	0.1644	2.6	155	4
ZA877	M1	0.0073	2.5	146	4	0.0218	2.6	139	4	0.1670	2.6	157	4
ZA877	M1	0.0071	2.6	142	3	0.0214	2.5	137	3	0.1568	2.7	148	4
ZA877	M1	0.0065	2.5	132	3	0.0209	2.6	134	3	0.1484	2.7	141	4
ZA877	M1	0.0056	2.5	112	3	0.0182	2.6	116	3	0.1275	3.2	122	4
ZA877	M1	0.0065	2.5	131	3	0.0202	2.6	129	3	0.1505	2.8	142	4
ZA877	M1	0.0073	2.5	147	4	0.0226	2.8	144	4	0.1635	5.1	154	7
ZA877	M1	0.0067	2.4	135	3	0.0206	2.5	132	3	0.1519	2.7	144	4
ZA877	M1	0.0068	2.4	136	3	0.0207	2.5	132	3	0.1530	2.6	145	4
ZA877	M1	0.0068	2.4	137	3	0.0211	2.6	135	3	0.1469	2.6	139	3
ZA877	M1	0.0072	2.5	144	4	0.0217	2.5	138	3	0.1574	2.6	148	4
ZA877	M1	0.0067	2.4	136	3	0.0207	2.5	132	3	0.1476	3.1	140	4
ZA877	M1	0.0063	2.6	126	3	0.0188	2.6	120	3	0.1263	3.3	121	4
HP28	M1m	0.0070	2.6	141	3	0.0214	2.6	137	4	0.2238	2.8	205	5
HP28	M1m	0.0071	2.5	143	3	0.0221	2.6	141	4	0.2170	2.8	199	5
HP28	M1m	0.0070	2.6	142	3	0.0220	2.6	140	4	0.2135	2.8	197	5
HP28	M1m	0.0058	2.4	116	3	0.0176	2.7	113	3	0.1326	3.8	126	5
HP28	M1m	0.0066	2.4	134	3	0.0210	2.7	134	4	0.2190	3.4	201	6

**M1 monazite (Chepelare)**

Sample		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)	
		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	2 $\sigma$ (%)	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	2 $\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2 $\sigma$ (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2 $\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2 $\sigma$ (%)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2 $\sigma$
HP28	M1m	0.0070	2.6	141	3	0.0217	2.6	138	4	0.1868	2.8	174	5
HP28	M1m	0.0069	2.3	139	3	0.0215	2.6	137	4	0.1964	2.9	182	5
HP28	M1m	0.0069	2.3	140	3	0.0215	2.6	137	4	0.1944	2.9	180	5
HP28	M1m	0.0071	2.6	142	3	0.0217	2.6	138	4	0.1926	2.8	179	5
HP28	M1m	0.0065	2.5	130	3	0.0199	2.6	127	3	0.1418	3.2	135	4
HP28	M1m	0.0062	2.6	125	3	0.0192	2.6	122	3	0.1310	3.1	125	4
HP28	M1m	0.0073	2.5	146	4	0.0219	2.6	140	4	0.1574	3.1	148	4
HP28	M1m	0.0069	2.3	139	3	0.0217	2.6	138	4	0.2007	3.0	186	5
HP28	M1m	0.0064	2.5	130	3	0.0197	2.6	126	3	0.1444	3.2	137	4
HP28	M1m	0.0068	2.3	138	3	0.0213	2.6	136	4	0.1671	3.4	157	5
HP28	M1m	0.0069	2.6	139	3	0.0215	2.7	137	4	0.1648	3.8	155	5
HP28	M1m	0.0068	2.3	138	3	0.0215	2.7	137	4	0.2363	2.9	215	6
HP28	M1m	0.0067	2.4	135	3	0.0213	2.7	136	4	0.2349	3.0	214	6
HP28	M1m	0.0062	2.6	125	3	0.0198	2.8	126	3	0.1673	3.7	157	5
HP28	M1m	0.0063	2.5	127	3	0.0195	2.7	125	3	0.1518	3.1	144	4
HP28	M1m	0.0064	2.5	128	3	0.0206	2.8	131	4	0.1882	3.7	175	6
HP28	M1m	0.0073	2.5	147	4	0.0229	2.7	146	4	0.2120	3.0	195	5
HP28	M1m	0.0064	2.5	128	3	0.0195	2.7	125	3	0.1474	3.2	140	4
HP28	M1m	0.0069	2.3	138	3	0.0211	2.7	135	4	0.1567	3.2	148	4
HP28	M1m	0.0069	2.3	139	3	0.0218	2.7	139	4	0.2039	3.0	188	5
HP28	M1m	0.0064	2.5	129	3	0.0199	2.7	127	3	0.1482	3.4	140	4
HP28	M1m	0.0065	2.5	131	3	0.0204	2.6	130	3	0.1917	3.0	178	5
HP28	M1m	0.0065	2.5	131	3	0.0200	2.7	127	3	0.1425	3.3	135	4
HP28	M1m	0.0068	2.4	136	3	0.0213	2.6	136	4	0.1882	3.1	175	5
HP28	M1m	0.0071	2.5	143	3	0.0231	2.7	147	4	0.2422	3.4	220	7
HP28	M1m	0.0069	2.3	139	3	0.0220	2.6	140	4	0.1949	3.2	181	5
HP28	M1m	0.0078	2.3	158	4	0.0242	2.6	154	4	0.2149	3.2	198	6
M34(2)	M1m	0.0064	2.2	129	3	0.0203	2.6	129	3	0.1780	3.7	166	6
M34(2)	M1m	0.0064	2.2	129	3	0.0204	2.5	130	3	0.1716	3.0	161	4
M34(2)	M1m	0.0071	2.2	144	3	0.0224	2.4	143	3	0.2560	2.5	231	5
M34(2)	M1m	0.0067	2.1	135	3	0.0211	2.5	135	3	0.1792	2.9	167	4
HP23	M1m	0.0066	2.4	133	3	0.0209	2.5	134	3	0.1517	3.2	143	4
HP23	M1m	0.0068	2.4	136	3	0.0211	2.5	135	3	0.1918	2.9	178	5
HP23	M1m	0.0070	2.3	142	3	0.0220	2.5	140	3	0.2147	2.8	198	5
HP23	M1m	0.0066	2.4	134	3	0.0207	2.5	132	3	0.1965	2.9	182	5
HP23	M1m	0.0068	2.4	137	3	0.0214	2.5	137	3	0.1791	3.0	167	5
HP23	M1m	0.0062	2.3	125	3	0.0195	2.5	125	3	0.1738	3.1	163	5
HP23	M1m	0.0066	2.4	133	3	0.0205	2.4	131	3	0.1675	2.8	157	4
HP23	M1m	0.0069	2.3	139	3	0.0217	2.5	138	3	0.2153	2.9	198	5
HP23	M1m	0.0073	2.2	148	3	0.0237	2.5	151	4	0.2533	2.9	229	6
HP23	M1m	0.0072	2.2	144	3	0.0231	2.5	147	4	0.2309	3.0	211	6
HP23	M1m	0.0070	2.3	141	3	0.0226	2.5	144	4	0.1880	3.0	175	5
HP23	M1m	0.0073	2.2	146	3	0.0228	2.5	146	4	0.2663	2.8	240	6
HP23	M1m	0.0065	2.2	130	3	0.0209	2.5	133	3	0.2297	2.8	210	5
HP23	M1m	0.0072	2.2	146	3	0.0229	2.4	146	4	0.2325	2.8	212	5
HP23	M1m	0.0079	2.3	160	4	0.0243	2.5	155	4	0.2780	2.8	249	6
HP23	M1m	0.0067	2.4	136	3	0.0218	2.6	139	3	0.1642	3.5	154	5
HP23	M1m	0.0069	2.3	138	3	0.0226	2.6	144	4	0.1922	3.4	179	6
HP23	M1m	0.0065	2.5	131	3	0.0209	2.8	133	4	0.2136	4.7	197	8
HP23	M1m	0.0073	2.2	147	3	0.0230	2.5	147	4	0.2436	3.0	221	6
HP23	M1m	0.0066	2.4	132	3	0.0211	2.6	135	3	0.1647	3.9	155	6
HP23	M1m	0.0065	2.2	131	3	0.0208	2.6	133	3	0.1564	3.5	148	5

**M1 monazite (Chepelare)**

Sample		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)	
		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	2 $\sigma$ (%)	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	2 $\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2 $\sigma$ (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2 $\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2 $\sigma$ (%)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2 $\sigma$
HP23	M1m	0.0064	2.2	130	3	0.0203	2.6	130	3	0.1544	3.7	146	5
HP28	M1m	0.0075	2.1	151	3	0.0230	2.4	146	3	0.2653	2.7	239	6
HP28	M1m	0.0073	2.2	148	3	0.0231	2.4	147	3	0.1907	2.7	177	4
HP28	M1m	0.0067	2.4	136	3	0.0218	2.5	139	3	0.1858	3.2	173	5
HP28	M1m	0.0072	2.2	145	3	0.0229	2.4	146	4	0.2168	2.8	199	5
HP28	M1m	0.0073	2.2	146	3	0.0227	2.5	145	3	0.2185	2.8	201	5
HP28	M1m	0.0071	2.3	143	3	0.0221	2.4	141	3	0.2177	2.8	200	5
HP28	M1m	0.0066	2.4	132	3	0.0208	2.5	133	3	0.1619	3.3	152	5
HP28	M1m	0.0073	2.2	146	3	0.0229	2.4	146	4	0.2323	2.9	212	6
HP28	M1m	0.0060	2.3	121	3	0.0185	2.6	118	3	0.1289	4.4	123	5
HP28	M1m	0.0067	2.4	134	3	0.0210	2.6	134	3	0.2039	3.6	188	6
HP28	M1m	0.0072	2.2	144	3	0.0223	2.5	142	4	0.2032	3.0	188	5
HP28	M1m	0.0072	2.2	145	3	0.0225	2.5	144	4	0.2103	3.0	194	5
HP28	M1m	0.0071	2.3	143	3	0.0223	2.5	142	4	0.1890	3.0	176	5
HP28	M1m	0.0067	2.4	135	3	0.0212	2.5	135	3	0.2022	3.0	187	5
HP28	M1m	0.0071	2.2	144	3	0.0227	2.6	145	4	0.2001	3.1	185	5
HP28	M1m	0.0068	2.4	137	3	0.0209	2.7	133	4	0.1475	4.4	140	6
HP28	M1m	0.0061	2.3	123	3	0.0189	2.9	121	3	0.1319	5.9	126	7
HP28	M1m	0.0077	2.3	154	4	0.0246	2.7	157	4	0.2478	3.7	225	8
HP28	M1m	0.0074	2.4	150	4	0.0234	2.7	149	4	0.2313	3.6	211	7
HP28	M1m	0.0074	2.4	149	4	0.0243	2.6	155	4	0.3197	3.4	282	8
HP28	M1m	0.0065	2.5	130	3	0.0208	2.8	133	4	0.1737	4.5	163	7
HP28	M1m	0.0072	2.5	145	4	0.0224	2.8	143	4	0.1858	4.5	173	7
ZA877	M1	0.0065	2.5	130	3	0.0223	2.9	142	4	0.1832	4.1	171	6
ZA877	M1	0.0066	2.4	132	3	0.0204	2.5	130	3	0.1931	2.7	179	4
ZA877	M1	0.0069	2.6	139	4	0.0200	2.7	128	3	0.1465	4.4	139	6
ZA877	M1	0.0062	4.9	124	6	0.0149	6.1	95	6	0.1119	23.0	108	24
ZA877	M1	0.0077	2.3	155	4	0.0291	2.5	185	5	0.8412	2.8	620	13
HP28	M1m	0.0079	2.5	160	4	0.0275	2.8	175	5	0.6581	3.0	513	12
ZA877	M1	0.0072	2.5	145	4	0.0205	2.8	131	4	0.1541	2.8	146	4
ZA877	M1	0.0071	2.5	143	4	0.0210	2.8	134	4	0.1510	2.8	143	4
ZA877	M1	0.0061	2.6	122	3	0.0172	2.9	110	3	0.2250	4.0	206	7
HP28	M1m	0.0061	2.3	123	3	0.0195	2.9	124	3	0.1755	5.2	164	8
HP28	M1m	0.0081	2.6	163	4	0.0273	2.9	173	5	0.5975	3.4	476	13

**M2 monazite (Sidironero)**

samples	Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		
	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	2σ (%)	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	2σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2σ (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2σ (%)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2σ	
data used for age (36.7±1Ma) calculation (white and grey ellipses in Fig.12b)													
P03-9a	M2n	0.0019	3.1	39	1	0.0063	3.2	40	1	0.1068	4.0	103	4
P03-9a	M2n	0.0019	3.1	39	1	0.0062	3.5	40	1	0.1022	4.9	99	5
P03-9a	M2n	0.0023	2.6	47	1	0.0093	3.5	60	2	0.4560	3.7	381	12
P03-9a	M2n	0.0021	2.8	43	1	0.0073	3.3	47	2	0.2358	4.0	215	8
P03-9a	M2n	0.0023	2.6	46	1	0.0080	3.3	51	2	0.2345	3.9	214	8
P03-9a	M2n	0.0041	3.4	83	3	0.0172	4.5	110	5	1.3786	4.6	880	27
P03-9a	M2n	0.0025	2.4	50	1	0.0099	3.2	63	2	0.5113	3.3	419	11
P03-9a	M2n	0.0021	2.8	43	1	0.0070	3.4	45	2	0.1947	4.1	181	7
P03-9a	M2n	0.0026	3.1	53	1	0.0101	3.2	65	2	0.5192	3.4	425	12
P03-9a	M2n	0.0023	2.6	46	1	0.0091	3.3	58	2	0.3921	3.7	336	11
P03-9a	M2n	0.0025	2.4	50	1	0.0094	3.6	60	2	0.4456	4.1	374	13
P03-9a	M2n	0.0035	2.9	70	2	0.0120	3.2	77	2	0.6910	3.3	533	14

**M2 monazite (Sidironero)**

		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)	
samples		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 2 $\sigma$ (%)	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 2 $\sigma$			$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 2 $\sigma$ (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 2 $\sigma$			$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2 $\sigma$ (%)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2 $\sigma$		
<i>data used for age (36.7 ± 1Ma) calculation (white and grey ellipses in Fig.12b)</i>													
P03-9a	M2n	0.00207	2.9	42	1	0.007	3.1	42	1	0.13236	3.6	126	4
P03-9a	M2n	0.00222	2.7	45	1	0.008	3.8	51	2	0.31883	4.4	281	11
P03-9a	M2n	0.00219	2.7	44	1	0.008	3.0	51	2	0.28476	3.3	254	7
P03-9a	M2n	0.00231	2.6	47	1	0.008	3.4	49	2	0.26113	3.8	236	8
P03-9a	M2n	0.00196	3.1	40	1	0.007	3.2	44	1	0.19257	3.8	179	6
P03-9a	M2n	0.0026	2.3	53	1	0.011	3.1	74	2	0.64136	3.2	503	13
P03-9a	M2n	0.00212	2.8	43	1	0.007	4.1	47	2	0.21522	5.4	198	10
P03-9a	M2n	0.00184	2.2	37	1	0.006	2.8	37	1	0.06513	4.1	64	3
P03-9a	M2n	0.00199	2.0	40	1	0.006	2.6	39	1	0.11289	3.3	109	3
P03-9a	M2n	0.00208	2.9	42	1	0.008	4.0	51	2	0.3096	5.3	274	13
P03-9a	M2n	0.00212	2.8	43	1	0.008	2.8	51	1	0.3098	3.0	274	7
P03-9a	M2n	0.00214	1.9	43	1	0.008	2.5	51	1	0.28733	2.9	257	6
P03-9a	M2n	0.00221	2.7	45	1	0.007	2.7	43	1	0.17102	3.5	160	5
P03-9a	M2n	0.00223	2.7	45	1	0.007	2.7	44	1	0.16594	3.2	156	5
P03-10	M2r	0.00223	2.7	45	1	0.007	3.3	47	2	0.23734	4.1	216	8
P03-10	M2r	0.00228	2.6	46	1	0.007	3.0	47	1	0.17551	4.0	164	6
P03-9a	M2r	0.00232	2.6	47	1	0.009	3.1	58	2	0.45829	3.4	383	11
P03-9b	M2r	0.00246	2.4	50	1	0.008	2.8	50	1	0.30138	3.6	268	8
P03-9b	M2r	0.00253	2.4	51	1	0.007	2.7	44	1	0.16559	3.8	156	6
P03-9b	M2r	0.00256	2.3	52	1	0.009	3.1	57	2	0.43511	3.5	367	11
P03-9a	M2r	0.00259	2.3	52	1	0.007	2.7	47	1	0.1895	3.4	176	5
P03-10	M2r	0.00268	3.0	54	1	0.009	2.9	58	2	0.35686	3.3	310	9
P03-10	M2r	0.00269	3.0	54	2	0.009	3.6	61	2	0.45953	4.2	384	13
P03-9b	M2r	0.00297	2.7	60	2	0.010	3.1	62	2	0.55488	3.5	448	13
P03-10	M2r	0.00384	2.6	78	2	0.012	3.2	75	2	0.78588	3.4	589	15
P03-9Bv	M2r	0.00211	2.8	43	1	0.007	2.7	43	1	0.14974	4.0	142	5
P03-9Bv	M2r	0.00226	2.7	46	1	0.008	3.6	50	2	0.27346	4.9	246	11
P03-9Bv	M2r	0.00301	2.7	61	2	0.009	3.0	60	2	0.40548	3.9	346	11
<i>data affected by mixing with M1 monazite (dashed ellipses in fig.12b)</i>													
P03-9a	M2n	0.00482	3.7	97	4	0.023	6.1	144		2.01316	6.1	1120	41
P03-9a	M2n	0.00347	2.9	70	2	0.017	4.1	106		1.02038	4.5	714	23
P03-9a	M2n	0.00504	2.8	102	3	0.027	3.2	173		2.35532	3.2	1229	23
P03-9b	M2r	0.0022	1.8	45	1	0.007	2.2	46		0.11987	2.9	115	3
P03-10	M2r	0.00218	2.8	44	1	0.007	2.4	44		0.0913	2.8	89	2
P03-9Bv	M2r	0.00226	2.7	46	1	0.008	3.2	48		0.12234	5.1	117	6
P03-9b	M2r	0.00232	2.6	47	1	0.008	2.4	48		0.1316	3.3	126	4
P03-9Bv	M2r	0.00231	2.6	47	1	0.008	2.9	49		0.14051	4.1	134	5
P03-9a	M2r	0.0024	2.5	48	1	0.008	2.8	51		0.1173	4.2	113	4
P03-9b	M2r	0.00243	2.5	49	1	0.008	2.7	52		0.19666	3.6	182	6
P03-9a	M2r	0.00245	2.4	49	1	0.008	2.8	50		0.11718	3.6	113	4
P03-9b	M2r	0.00254	2.4	51	1	0.008	2.3	51		0.19953	2.7	185	5
P03-9b	M2r	0.00256	2.3	52	1	0.009	2.5	57		0.27391	2.8	246	6
P03-9Bv	M2r	0.00256	3.1	52	1	0.009	3.7	59		0.28327	5.6	253	13
P03-9b	M2r	0.0026	2.3	53	1	0.010	2.7	63		0.32297	3.0	284	8
P03-9Bv	M2r	0.00266	2.3	54	1	0.009	3.0	55		0.25168	4.1	228	8
P03-9Bv	M2r	0.00271	3.0	55	2	0.010	4.2	64		0.3605	6.0	313	16
P03-9a	M2r	0.00282	2.8	57	1	0.009	2.7	57		0.32573	3.1	286	8
P03-9b	M2r	0.00282	2.8	57	1	0.008	2.7	53		0.1141	3.0	110	3
P03-10	M2r	0.00283	3.5	57	2	0.008	4.5	54		0.27761	7.4	249	16



**M2 monazite (Sidironero)**

samples		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)	
		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 2σ (%)	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 2σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 2σ (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 2σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2σ (%)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2σ						
data affected by mixing with M1 monazite (dashed ellipses in fig.12b)													
P03-9b	M2r	0.0029	2.8	59	1	0.008	2.7	52		0.21557	3.8	198	7
P03-9b	M2r	0.00306	2.6	62	2	0.009	3.1	58		0.28448	3.5	254	8
P03-9b	M2r	0.00324	2.5	65	2	0.009	2.8	60		0.13836	3.6	132	4
P03-9b	M2r	0.00332	2.4	67	2	0.012	2.9	80		0.16609	3.8	156	6
P03-10	M2r	0.00283	3.5	57	2	0.008	4.5	54		0.27761	7.4	249	16
P03-9b	M2r	0.0029	2.8	59	1	0.008	2.7	52		0.21557	3.8	198	7
P03-9b	M2r	0.00306	2.6	62	2	0.009	3.1	58		0.28448	3.5	254	8
P03-9b	M2r	0.00324	2.5	65	2	0.009	2.8	60		0.13836	3.6	132	4
P03-9b	M2r	0.00332	2.4	67	2	0.012	2.9	80		0.16609	3.8	156	6
P03-9Bv	M2r	0.00335	3.0	68	2	0.010	3.3	66		0.23128	5.1	211	10
P03-9b	M2r	0.00359	2.2	72	2	0.012	2.6	78		0.23063	2.9	211	6
P03-9b	M2r	0.00367	2.7	74	2	0.012	2.6	78		0.21654	2.9	199	5
P03-9Bv	M2r	0.00367	2.2	74	2	0.012	2.7	76		0.16907	3.9	159	6
P03-9b	M2r	0.0037	2.7	75	2	0.012	2.7	76		0.16948	3.0	159	4
P03-9b	M2r	0.00396	2.5	80	2	0.012	2.7	76		0.27902	2.8	250	6
P03-9b	M2r	0.00414	2.4	84	2	0.013	2.7	81		0.17555	2.8	164	4
P03-9Bv	M2r	0.00488	2.9	99	3	0.015	3.4	94		0.18948	6.6	176	11
P03-9Bv	M2r	0.00499	2.4	101	3	0.015	2.9	98		0.19944	4.6	185	8
P03-10	M2r	0.0052	3.8	105	4	0.007	2.7	48		0.08578	5.0	84	4
P03-9Bv	M2r	0.00529	2.3	107	3	0.016	2.8	105		0.30463	3.9	270	9
P03-10	M2r	0.00577	3.8	116	5	0.007	2.6	44		0.08091	4.4	79	3
P03-9Bv	M2r	0.00533	2.3	108	3	0.015	2.5	97		0.25558	3.2	231	7
P03-10	M2r	0.00542	2.2	109	3	0.018	2.9	116		0.16748	5.9	157	9
P03-10	M2r	0.00562	2.5	113	3	0.018	2.6	113		0.13363	2.8	127	3
P03-9Bv	M2r	0.00558	2.5	112	3	0.019	2.6	120		0.25928	3.4	234	7
P03-9Bv	M2r	0.00584	2.7	118	3	0.019	3.3	119		0.26359	6.2	238	13

**M2 monazite (Chapelare)**

samples		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)	
		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 2σ (%)	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 2σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 2σ (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 2σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2σ (%)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2σ						
data used for age (36.4±1Ma) calculation (grey ellipses in Fig.13b)													
HP23	M2r	0.002	3.0	40	1	0.00661	4.5	42.5	1.9	0.08996	10.1	88	8
M34(2)	M2r	0.00199	2.0	40	1	0.00624	2.6	40.1	1.0	0.04597	3.7	46	2
HP23	M2r	0.002	3.0	40	1	0.00642	4.4	41.3	1.7	0.08515	9.3	83	7
ZA877	M2r	0.00194	3.1	39	1	0.00691	3.8	44.4	1.6	0.05762	9.1	57	5
HP23	M2r	0.00194	2.1	39	1	0.00636	2.8	40.9	1.2	0.06787	5.2	67	3
P04-630	M2r	0.00197	4.1	40	1	0.00619	5.5	39.8	2.1	0.05744	15.5	57	9
M34(2)	M2r	0.00195	3.1	39	1	0.00593	3.7	38.1	1.5	0.04795	10.5	48	5
ZA877	M2r	0.00192	2.1	39	1	0.00577	2.4	37.1	1.0	0.03823	3.6	38	1
ZA877	M2r	0.0019	2.1	39	1	0.00582	2.4	37.4	1.0	0.03747	3.7	37	1
HP23	M2r	0.00191	2.1	39	1	0.00614	2.9	39.5	1.1	0.07307	4.7	72	3
M34(2)	M2r	0.00191	2.1	39	1	0.00599	2.7	38.5	1.1	0.04807	5.6	48	3
M34(2)	M2r	0.00189	2.1	38	1	0.00652	2.8	41.9	1.2	0.14698	4.0	139	5
M34(2)	M2r	0.0019	2.1	38	1	0.00613	3.3	39.4	1.2	0.06638	6.6	65	4
ZA877	M2r	0.00187	2.1	38	1	0.00576	2.8	37.0	1.0	0.04141	3.6	41	1
HP23	M2r	0.00186	2.2	38	1	0.00604	3.0	38.8	1.1	0.05616	5.2	56	3
ZA877	M2r	0.00181	2.2	37	1	0.00547	2.9	35.2	1.1	0.04114	6.2	41	2
M34(2)	M2r	0.0018	2.2	36	1	0.00567	2.5	36.4	0.9	0.04359	3.9	43	2
M34(2)	M2r	0.00182	2.2	37	1	0.00592	2.7	38.1	1.1	0.04749	5.6	47	3

**M2 monazite (Chepelare)**

		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)	
samples		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 2 $\sigma$ (%)		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 2 $\sigma$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 2 $\sigma$ (%)		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 2 $\sigma$		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2 $\sigma$ (%)		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2 $\sigma$	
<i>data affected by mixing with M1 monazite (dashed ellipses in fig.13b)</i>													
M34(2)	M2r	0.00173	2.3	35	1	0.00547	2.6	35.2	0.9	0.04175	5.0	42	2
M34(2)	M2r	0.00166	2.4	34	1	0.00538	3.3	34.6	1.2	0.06093	8.7	60	5
P04-630	M2r	0.00404	3.0	82	2	0.01246	4.0	79.8	3.1	0.09508	11.1	92	10
ZA877	M2r	0.00411	2.4	83	2	0.01145	2.8	73.4	2.1	0.08584	5.3	84	4
P04-630	M2r	0.00398	2.5	80	2	0.01269	2.7	81.3	2.2	0.10905	3.0	105	3
M34(2)	M2r	0.00399	2.0	80	2	0.0121	2.5	77.5	1.9	0.09926	3.4	96	3
P04-630	M2r	0.004	2.5	81	2	0.01368	2.6	87.6	2.3	0.12892	3.0	123	3
P04-630	M2r	0.00395	2.5	80	2	0.01245	2.7	79.7	2.2	0.10854	4.6	105	5
P04-630	M2r	0.00386	2.6	78	2	0.01212	2.8	77.6	2.2	0.10419	3.8	101	4
ZA877	M2r	0.00356	2.8	72	2	0.01104	2.9	70.8	2.0	0.08774	4.2	85	3
ZA877	M2r	0.00346	2.3	70	2	0.01709	2.9	109.2	3.1	0.16425	5.2	154	7
HP23	M2r	0.00336	2.4	68	2	0.0109	2.6	69.9	1.8	0.10006	3.8	97	4
HP23	M2r	0.00324	2.5	65	2	0.01111	3.8	71.2	2.7	0.09219	9.7	90	8
HP23	M2r	0.00316	2.5	64	2	0.00971	3.5	62.3	2.1	0.09227	8.0	90	7
P04-630	M2r	0.00311	3.2	63	2	0.00974	4.3	62.5	2.6	0.09006	10.9	88	9
P04-630	M2r	0.00302	2.6	61	2	0.00986	2.8	63.2	1.8	0.10625	5.6	103	5
HP23	M2r	0.00273	2.2	55	1	0.00868	3.2	55.7	1.8	0.10635	6.0	103	6
ZA877	M2r	0.00271	3.0	55	2	0.00733	3.3	47.1	1.5	0.05803	6.7	57	4
M34(2)	M2r	0.00271	2.2	55	1	0.00855	2.8	54.9	1.5	0.07428	5.2	73	4
P04-630	M2r	0.0027	2.2	55	1	0.00849	3.1	54.5	1.7	0.15428	4.9	146	7
ZA877	M2r	0.00256	2.3	52	1	0.00797	2.8	51.2	1.3	0.06889	3.1	68	2
P04-630	M2r	0.00252	2.4	51	1	0.00796	2.8	51.1	1.4	0.06637	3.1	65	2
P04-630	M2r	0.00253	2.4	51	1	0.00793	2.5	50.9	1.3	0.07177	3.3	70	2
M34(2)	M2r	0.00246	2.4	50	1	0.00783	2.6	50.3	1.3	0.05723	4.2	57	2
HP23	M2r	0.00243	3.3	49	1	0.00757	4.8	48.6	2.3	0.1112	10.5	107	11
HP23	M2r	0.00236	2.5	48	1	0.00759	4.5	48.8	2.1	0.08916	11.1	87	9
P04-630	M2r	0.00228	2.6	46	1	0.00724	2.8	46.5	1.3	0.09288	4.2	90	4
HP23	M2r	0.00231	2.6	47	1	0.00767	2.6	49.3	1.3	0.10087	3.7	98	3
P04-630	M2r	0.00227	2.6	46	1	0.00707	3.1	45.4	1.4	0.09272	4.5	90	4
P04-630	M2r	0.00226	2.7	46	1	0.0073	2.7	46.9	1.3	0.07175	5.6	70	4
HP23	M2r	0.00225	2.7	46	1	0.00793	3.3	50.9	1.6	0.14274	5.2	136	7
P04-630	M2r	0.00223	2.7	45	1	0.0071	3.9	45.6	1.8	0.07572	9.4	74	7
P04-630	M2r	0.00222	2.7	45	1	0.00689	3.2	44.3	1.4	0.07418	7.3	73	5
ZA877	M2r	0.00207	2.9	42	1	0.00813	3.2	52.2	1.7	0.09408	6.5	91	6
HP23	M2r	0.00202	2.0	41	1	0.00667	3.0	42.9	1.3	0.08011	5.2	78	4

*M1m: cœur mésozoïque des monazites matrice pauvre en Y*

*M1i : monazite mésozoïque incluse dans le grenat ou le disthène*

*M2n : monazite cénozoïque de matrice, riche en Y, néoformée*

*M2r : bordure cénozoïque riche en Y des monazites de matrice*

## Annexes 4-C : Datation sur les rutilles de P03-9 et P04-630.

### *Rutilles - P03-9*

Isotopic ratios					Ages (Ma)				Isotopic ratios				Ages (Ma)				Teneur ppm								
<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb 2σ (%)					<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb 2σ				<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ (%)				<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ				<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ (%)			<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ			Pb	U	Th
Concordant data																									
Rt7	ky	0.0531	26	335	532	0.0055	6	35	2	0.0404	25	40	10	0	0	35									
Rt7	ky	0.0566	19	474	387	0.0061	5	39	2	0.0479	18	48	8	0	0	33									
Rt1	mtx	0.0464	121	17	2074	0.0076	13	49	6	0.0487	121	48	57	0	0	14									
Rt1	mtx	0.1074	54	1755	854	0.0060	15	38	6	0.0885	52	86	43	0	0	13									
Rt16	grt	0.0650	20	774	389	0.0058	5	37	2	0.0520	19	52	10	0	0	19									
Rt15	grt	0.0787	46	1165	797	0.0055	12	35	4	0.0595	44	59	25	0	0	21									
Rt2	Grt	0.0546	33	395	665	0.0080	7	51	4	0.0599	32	59	19	0	0	27									
Rt7	Grt	0.0470	46	48	950	0.0058	8	37	3	0.0376	46	38	17	0	0	19									
Rt9	Grt	0.0733	23	1021	438	0.0059	6	38	2	0.0600	23	59	13	0	0	19									
rt10	Grt	0.0580	24	529	490	0.0085	5	55	3	0.0683	24	67	15	0	0	27									
rt10	Grt	0.0665	29	822	559	0.0061	8	39	3	0.0555	28	55	15	0	3	31									
rt12	Grt	0.0532	23	336	488	0.0060	5	38	2	0.0437	23	43	10	0	0	42									
rt13	Grt	0.0781	54	1150	918	0.0057	11	37	4	0.0614	53	61	31	0	0	8									
rt13	Grt	0.0931	38	1490	652	0.0060	10	39	4	0.0773	37	76	27	0	0	9									
rt14	Grt	0.0517	30	273	621	0.0055	6	35	2	0.0390	29	39	11	0	0	25									
Discordant data																									
Rt14	mtx	0.3291	15	3613	223	0.0081	9	52	5	0.3664	13	317	34	0	0	22									
Rt18	mtx	0.0776	20	1137	380	0.0056	6	36	2	0.0601	20	59	11	0	0	21									
Rt18	mtx	0.1485	15	2329	254	0.0064	6	41	2	0.1302	14	124	17	0	0	18									
RtKy	ky	0.1389	12	2214	196	0.0065	5	42	2	0.1252	11	120	12	0	0	28									
RtKy	ky	0.0862	27	1342	478	0.0057	8	36	3	0.0674	26	66	16	0	0	23									
RtKy	ky	0.0725	16	1000	315	0.0059	5	38	2	0.0587	16	58	9	0	0	31									
RtKy	ky	0.1328	17	2135	282	0.0067	6	43	3	0.1219	16	117	18	0	0	17									
Rt3	ky	0.0914	16	1455	299	0.0055	5	35	2	0.0689	16	68	10	0	0	27									
Rt4	ky	0.1339	20	2150	336	0.0066	7	42	3	0.1212	19	116	21	0	0	10									
Rt5	ky	0.5396	10	4353	139	0.0159	7	102	7	1.1823	7	792	41	1	0	15									
Rt6	ky	0.1531	48	2380	714	0.0079	20	51	10	0.1676	43	157	63	2	0	8									
Rt7	ky	0.0945	13	1518	244	0.0069	5	44	2	0.0894	13	87	11	0	0	25									
Rt8	ky	0.0735	17	1029	332	0.0060	5	38	2	0.0605	17	60	10	0	0	35									
Rt1	mtx	0.6795	8	4688	117	0.0308	6	196	12	2.8865	6	1378	49	5	0	41									
Rt1	mtx	0.0360	44	0	0	0.0065	6	42	3	0.0321	43	32	14	0	0	68									
Rt3	mtx	0.1417	15	2248	247	0.0060	5	39	2	0.1170	14	112	15	0	0	40									
Rt3	mtx	0.3338	23	3635	338	0.0104	12	67	8	0.4803	20	398	67	0	0	25									
Rt1	mtx	0.3497	12	3706	174	0.0079	7	51	4	0.3791	10	326	27	1	0	69									
Rt3	mtx	0.1495	24	2341	390	0.0067	9	43	4	0.1375	23	131	28	0	0	21									
Rt15	mtx	0.0817	21	1238	393	0.0061	7	39	3	0.0687	20	68	13	0	0	30									

### Rutiles - P03-9 (suite)

		Isotopic ratios				Ages (Ma)				Isotopic ratios				Ages (Ma)				Teneur ppm		
		<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb 2σ (%)		<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb 2σ		<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ (%)		<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ		<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ (%)		<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ		Pb	U	Th				
Discordant data																				
Rt3	mtx	0.7405	28	4812	371	0.0079	20	51	10	0.8072	19	601	88	1	0	22				
Rt5	mtx	0.1529	31	2378	483	0.0060	11	39	4	0.1268	29	121	33	0	0	7				
Rt6	mtx	0.8089	6	4938	83	0.1077	5	659	30	12.0144	5	2606	42	4	0	12				
Rt7	mtx	0.4594	17	4116	244	0.0166	11	106	11	1.0542	14	731	72	0	0	4				
Rt2	Grt	0.2326	11	3070	174	0.0079	6	51	3	0.2525	10	229	21	0	0	31				
Rt4	Grt	0.1015	24	1651	409	0.0055	8	35	3	0.0771	22	76	16	0	0	33				
Rt4	Grt	0.0809	22	1219	403	0.0062	6	40	2	0.0689	21	68	14	0	0	32				
Rt2	Grt	0.1979	12	2809	186	0.0075	5	48	3	0.2044	11	189	18	0	0	28				
Rt4	Grt	0.0954	22	1536	389	0.0067	7	43	3	0.0885	21	86	17	0	0	30				
Rt8	Grt	0.0909	19	1445	348	0.0059	5	38	2	0.0741	19	73	13	0	0	21				
Rt10	Grt	0.0965	26	1558	448	0.0060	8	38	3	0.0794	25	78	18	0	0	15				
Rt11	Grt	0.1660	16	2518	264	0.0057	7	36	3	0.1295	15	124	18	0	0	15				
rt10	Grt	0.4369	11	4041	154	0.0082	7	53	4	0.4951	9	408	29	0	0	16				
rt13	Grt	0.0907	21	1440	378	0.0068	6	44	3	0.0854	20	83	16	0	0	23				
Rt8	grt	0.1246	40	2024	638	0.0060	12	39	5	0.1031	39	100	37	0	0	6				

### Rutiles - P04-630

		Isotopic ratios				Ages (Ma)				Isotopic ratios				Ages (Ma)				Teneur ppm		
		<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb 2σ (%)		<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb 2σ		<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ (%)		<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ		<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ (%)		<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ		Pb	U	Th				
Concordant data																				
rt4	mtx	0.0799	37	1194	648	0.0076	8	49	4	0.0835	36	81	28	0	0	8				
rt5	mtx	0.0703	41	938	745	0.0060	8	38	3	0.0578	40	57	22	0	0	13				
rt9	mtx	0.0503	180	210	2657	0.0058	16	37	6	0.0404	179	40	71	0	0	4				
rt9	mtx	0.1030	61	1679	956	0.0065	11	42	5	0.0918	60	89	51	0	0	5				
rt10	mtx	0.0549	25	408	511	0.0055	6	35	2	0.0415	24	41	10	0	0	30				
rt11	mtx	0.0556	19	438	402	0.0065	5	42	2	0.0499	19	49	9	0	0	38				
rt12	mtx	0.1201	50	1957	775	0.0066	12	43	5	0.1100	48	106	49	0	0	4				
rt14	mtx	0.0474	108	68	1891	0.0056	16	36	6	0.0367	107	37	38	0	0	11				
rt14	mtx	0.0473	61	65	1199	0.0057	7	36	3	0.0369	60	37	22	0	0	12				
rt15	mtx	0.0835	40	1281	694	0.0063	10	41	4	0.0730	39	72	27	0	0	14				
rt18	grt	0.1178	39	1923	633	0.0056	10	36	3	0.0913	38	89	33	0	0	9				
rt18	grt	0.0715	40	973	718	0.0065	6	42	3	0.0645	39	64	24	0	0	13				
rt20	grt	0.0562	29	461	585	0.0052	7	34	2	0.0407	28	41	11	0	0	38				
rt22	grt	0.0742	25	1047	468	0.0056	8	36	3	0.0571	24	56	13	0	0	17				
rt3	mtx	0.0520	52	283	1003	0.0068	10	44	4	0.0485	51	48	24	0	0	11				
Discordant data																				
rt3	mtx	0.0754	23	1078	427	0.0061	7	39	3	0.0632	22	62	13	0	0	13				
rt3	mtx	0.1973	20	2804	311	0.0073	10	47	4	0.1982	18	184	30	0	0	11				
rt4	mtx	0.1268	41	2054	653	0.0061	13	39	5	0.1073	40	104	39	0	0	10				
rt4	mtx	0.1472	35	2314	547	0.0076	13	49	7	0.1548	33	146	44	0	0	8				
rt6	mtx	0.3516	40	3714	546	0.0099	17	63	11	0.4783	36	397	118	0	0	2				
rt7	mtx	0.3945	27	3888	374	0.0090	20	58	11	0.4894	18	405	61	0	0	7				

## Rutiles - P04-630 (suite)

		Isotopic ratios				Ages (Ma)				Isotopic ratios				Ages (Ma)				Teneur ppm		
		<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	2σ (%)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	2σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	2σ (%)	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	2σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	2σ (%)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	2σ	Pb	U	Th				
Discordant data																				
rt7	mtx	0.3945	27	3888	374	0.0090	20	58	11	0.4894	18	405	61	0	0	7				
Rt7	mtx	0.4899	22	4211	308	0.0120	14	77	11	0.8116	17	603	78	0	0	9				
rt9	mtx	0.2463	19	3161	284	0.0083	7	53	4	0.2810	18	252	39	0	0	7				
rt9	mtx	0.6762	7	4681	95	0.0301	5	191	10	2.8068	5	1357	40	0	0	5				
rt11	mtx	0.3895	21	3869	298	0.0103	13	66	8	0.5532	17	447	61	0	0	8				
rt11	mtx	0.5592	7	4405	98	0.0208	5	133	7	1.6020	6	971	35	0	0	7				
rt12	mtx	0.2302	31	3053	463	0.0068	11	43	5	0.2146	30	197	53	0	0	5				
rt13	mtx	0.4047	32	3927	438	0.0080	18	51	9	0.4449	26	374	82	0	0	8				
rt15	mtx	0.1221	24	1987	400	0.0064	9	41	4	0.1071	23	103	22	0	0	13				
rt15	mtx	0.1489	20	2333	328	0.0072	7	46	3	0.1467	19	139	25	0	0	12				
rt16	grt	0.3137	19	3539	272	0.0097	10	62	7	0.4210	16	357	47	0	0	12				
rt17	grt	0.7306	13	4792	175	0.0351	9	222	21	3.5334	9	1535	72	1	0	10				
rt18	grt	0.1087	21	1778	354	0.0066	7	42	3	0.0986	20	95	18	0	0	10				
rt18	grt	0.6599	7	4646	99	0.0266	5	169	9	2.4169	6	1248	40	1	0	10				
rt19	grt	0.7045	8	4740	117	0.0334	6	212	13	3.2425	6	1467	49	1	0	10				
rt19	grt	0.2755	17	3338	251	0.0076	9	49	4	0.2880	14	257	33	0	0	12				
rt21	grt	0.0903	29	1432	509	0.0058	8	37	3	0.0725	28	71	19	0	0	13				
rt7	mtx	0.3561	29	3733	405	0.0043	16	28	4	0.2124	24	196	43	0	0	10				
rt6	mtx	0.4100	44	3946	587	0.0062	27	40	11	0.3497	35	305	91	0	0	1				

*Mtx: matrice*

*Grt: inclus dans grenat*

*Ky: inclus dans disthène*

## Annexes 4-D : Datation sur les rutilles de P04-44.

### *Rutiles - P04-44*

	Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Teneur ppm		
	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb 2σ (%)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb 2σ			<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ (%)	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ			<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ (%)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ			Pb	U	Th
Concordant data															
Rt1	0.0463	0.91	15	442	0.0063	0.03	41	2	0.0402	0.78	40	8	1	82	0
Rt1	0.0490	0.94	148	421	0.0064	0.032	41	2	0.0432	0.81	43	8	0	72	0
Rt1	0.0547	0.98	402	376	0.0063	0.032	41	2	0.0477	0.82	47	8	0	81	0
Rt13	0.0483	0.39	113	186	0.0063	0.02	41	1	0.0421	0.34	42	3	1	121	0
Rt13	0.0519	0.67	282	281	0.0064	0.026	41	2	0.0457	0.57	45	6	1	93	0
Rt14	0.0560	0.78	453	296	0.0062	0.028	40	2	0.0482	0.65	48	6	1	89	0
Rt20	0.0508	0.61	233	267	0.0061	0.024	39	2	0.0429	0.50	43	5	1	94	0
Discordant data															
Rt1	0.0675	1.02	853	298	0.0060	0.028	39	2	0.0562	0.82	56	8	1	85	0
Rt2	0.1001	1.09	1626	197	0.0063	0.028	40	2	0.0865	0.89	84	8	1	104	0
Rt3	0.1219	2.26	1984	313	0.0075	0.056	48	4	0.1254	2.15	120	19	1	92	0
Rt3	0.1697	1.47	2555	141	0.0066	0.028	42	2	0.1544	1.22	146	11	1	111	0
Rt4	0.0974	1.62	1575	296	0.0073	0.046	47	3	0.0980	1.53	95	14	1	74	0
Rt4	0.0729	1.01	1012	270	0.0064	0.03	41	2	0.0639	0.85	63	8	1	109	0
Rt5	0.0585	1.82	548	616	0.0072	0.062	46	4	0.0581	1.74	57	17	1	75	0
Rt5	0.0961	0.97	1550	185	0.0068	0.028	43	2	0.0894	0.86	87	8	1	104	0
Rt6	0.2279	2.00	3038	137	0.0091	0.044	58	3	0.2846	2.21	254	17	1	49	0
Rt6	0.2297	3.34	3050	224	0.0078	0.06	50	4	0.2477	3.14	225	26	1	61	0
Rt6	0.3515	5.18	3713	216	0.0080	0.07	51	5	0.3852	4.64	331	34	1	62	0
Rt7	0.1905	2.84	2746	235	0.0068	0.048	44	3	0.1782	2.36	167	20	0	48	0
Rt8	0.1167	1.95	1906	286	0.0068	0.046	44	3	0.1090	1.69	105	15	1	74	0
Rt9	0.0935	1.56	1498	300	0.0071	0.044	46	3	0.0918	1.44	89	13	1	83	0
Rt9	0.1561	1.29	2414	137	0.0068	0.028	44	2	0.1467	1.11	139	10	1	116	0
Rt9	0.1513	1.62	2361	178	0.0083	0.04	53	3	0.1727	1.70	162	15	1	72	0
Rt10	0.1625	2.52	2482	250	0.0060	0.042	39	3	0.1346	1.89	128	17	1	75	1
Rt12	0.1160	2.24	1896	328	0.0065	0.05	42	3	0.1044	1.87	101	17	1	95	0
Rt12	0.5666	3.18	4425	81	0.0187	0.078	119	5	1.4613	6.58	915	27	5	114	0
Rt13	0.0547	0.53	399	209	0.0065	0.024	42	2	0.0492	0.46	49	5	1	99	0
Rt14	0.0738	0.83	1037	219	0.0065	0.028	42	2	0.0657	0.71	65	7	1	97	0
Rt15	0.1259	1.19	2041	162	0.0059	0.026	38	2	0.1021	0.90	99	8	1	113	0
Rt15	0.2800	1.75	3363	96	0.0079	0.032	51	2	0.3054	1.69	271	13	2	116	0
Rt15	0.2063	1.56	2876	120	0.0070	0.03	45	2	0.1996	1.36	185	12	1	117	0
Rt16	0.0797	0.85	1190	202	0.0062	0.026	40	2	0.0680	0.69	67	7	1	99	0
Rt16	0.4465	2.23	4074	73	0.0121	0.046	77	3	0.7427	3.20	564	19	3	104	0
Rt17	0.0688	0.91	894	262	0.0068	0.032	44	2	0.0646	0.82	64	8	1	99	0
Rt18	0.2173	1.53	2961	111	0.0072	0.03	46	2	0.2159	1.37	199	11	1	85	0
Rt18	0.2342	1.97	3081	131	0.0073	0.036	47	2	0.2363	1.75	215	14	1	96	0
Rt19	0.1386	1.11	2210	136	0.0071	0.028	46	2	0.1358	1.02	129	9	1	96	0
Rt19	0.1458	1.09	2297	126	0.0065	0.026	42	2	0.1308	0.91	125	8	1	97	0
Rt19	0.0923	1.03	1473	204	0.0060	0.026	39	2	0.0762	0.80	75	8	1	91	0

# Annexes 4-E : Datation sur les zircons de P10-8.

## Zircons - P10-8

### CORE

		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)					
		<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb 2σ (%)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb 2σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ (%)	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ (%)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ										
Only concordant data																	
P10-8	zr03	0.0547	3.5	399	77	0.0570	2.63	357	9	0.4294	3.67	363	11	23	173	444	2.57
P10-8	zr04	0.0535	3.3	349	73	0.0534	2.58	336	8	0.3941	3.46	337	10	20	424	37	0.09
P10-8	zr07	0.0534	4.0	345	91	0.0668	2.70	417	11	0.4914	4.19	406	14	13	226	49	0.22
P10-8	zr08	0.0584	2.2	546	47	0.0893	2.51	552	13	0.7199	2.59	551	11	103	1076	557	0.52
P10-8	zr08	0.0588	2.1	559	46	0.0912	2.50	562	14	0.7390	2.53	562	11	111	1133	676	0.60
P10-8	zr 11	0.1109	2.8	1814	50	0.3311	2.63	1844	42	5.0626	3.06	1830	26	19	35	7	0.20
P10-8	zr13	0.0574	3.7	506	81	0.0774	2.66	480	12	0.6120	3.89	485	15	10	84	11	0.13
P10-8	zr14	0.0575	4.5	510	97	0.0718	2.09	447	9	0.5689	4.19	457	15	53	650	534	0.82
P10-8	zr14	0.0584	3.1	545	67	0.0752	1.86	468	8	0.6060	2.85	481	11	91	961	1233	1.28
P10-8G	zr1	0.0587	2.7	557	57	0.0937	2.63	577	15	0.7590	3.05	574	13	27	230	308	1.34
P10-8G	zr2	0.0592	2.3	573	50	0.0901	2.60	556	14	0.7357	2.79	560	12	61	723	179	0.25
P10-8G	zr9	0.0625	4.7	691	100	0.1007	2.90	618	17	0.8676	4.84	634	23	6	49	53	1.08
P10-8G	zr15	0.0547	7.0	399	151	0.0647	2.60	404	10	0.4878	6.66	403	22	4	51	44	0.87
P10-8G	zr15	0.0535	4.9	350	110	0.0561	2.21	352	8	0.4139	4.70	352	14	6	99	30	0.31
P10-8G	zr15	0.0577	13.8	516	289	0.0531	4.26	333	14	0.4221	13.22	358	40	1	24	18	0.74
P10-8G	zr17	0.0590	5.9	566	127	0.0845	2.56	523	13	0.6868	5.76	531	24	9	96	59	0.61
P10-8G	zr17	0.0588	3.3	559	72	0.0918	2.14	566	12	0.7437	3.31	565	14	25	257	130	0.51
P10-8G	zr19	0.0516	3.3	268	74	0.0485	2.15	305	6	0.3447	3.30	301	9	70	1157	114	0.10
P10-8G	zr22	0.0545	5.6	392	123	0.0641	2.65	401	10	0.4818	5.67	399	19	13	226	8	0.04
P10-8G	zr24	0.0543	3.6	383	80	0.0497	2.09	313	6	0.3719	3.48	321	10	26	561	72	0.13
P10-8G	zr25	0.0607	3.3	630	70	0.0911	2.04	562	11	0.7631	3.16	576	14	16	152	120	0.79
P10-8G	zr27	0.0656	4.0	793	83	0.1113	2.14	681	14	1.0065	3.82	707	19	6	52	29	0.55
P10-8G	zr27	0.0640	3.1	740	64	0.1184	1.99	721	14	1.0435	2.90	726	15	26	153	194	1.27
P10-8G	zr28	0.0708	11.2	952	221	0.1585	3.96	949	35	1.5474	10.68	949	66	14	51	20	0.38
P10-8G	zr29	0.0915	2.8	1456	52	0.2545	1.90	1462	25	3.2095	2.57	1460	20	106	421	92	0.22
P10-8G	zr30	0.0617	3.8	662	81	0.1104	2.03	675	13	0.9384	3.57	672	18	8	71	36	0.51
P10-8G	zr32	0.0591	3.9	570	84	0.0737	2.01	459	9	0.6008	3.66	478	14	8	100	39	0.39
P10-8G	zr34	0.0595	2.7	585	59	0.0891	1.82	550	10	0.7310	2.49	557	11	29	314	146	0.46
P10-8G	zr34	0.0589	2.6	563	56	0.0971	1.81	597	10	0.7883	2.35	590	11	34	335	168	0.50
P10-8G	zr34	0.0582	2.3	535	51	0.0854	1.78	529	9	0.6852	2.08	530	9	67	759	317	0.42
P10-8G	zr43	0.0534	4.0	346	89	0.0486	1.98	306	6	0.3578	3.74	311	10	14	288	113	0.39

### INTERNAL RIM

		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)					
		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2 $\sigma$ (%)		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2 $\sigma$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 2 $\sigma$ (%)		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 2 $\sigma$		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2 $\sigma$ (%)		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 2 $\sigma$		Pb	U	Th	Th/U
Only concordant data																	
P10-8	zr02	0.0519	3.2	281	73	0.0444	2.6	280	7	0.3179	3.5	280	8	8	146	145	0.99
P10-8	zr05	0.0528	3.0	318	66	0.0445	2.6	280	7	0.3233	3.2	284	8	12	236	154	0.65
P10-8	zr10	0.0526	2.5	312	58	0.0460	2.5	290	7	0.3334	2.9	292	7	24	336	12	0.04
P10-8	zr10	0.0512	2.6	250	60	0.0440	2.5	278	7	0.3108	2.9	275	7	13	193	5	0.02
P10-8	zr12	0.0522	3.8	293	86	0.0471	2.7	297	8	0.3389	4.0	296	10	22	319	12	0.04
P10-8	zr13	0.0522	2.8	292	64	0.0426	2.6	269	7	0.3066	3.1	272	7	31	478	55	0.12
P10-8	zr13	0.0522	2.7	292	61	0.0452	2.6	285	7	0.3249	3.0	286	8	23	358	11	0.03
P10-8	zr19	0.0520	5.6	285	126	0.0388	2.9	246	7	0.2784	5.6	249	12	5	123	77	0.63
P10-8	zr24	0.0507	2.6	226	60	0.0381	2.5	241	6	0.2659	2.9	239	6	47	1347	32	0.02
P10-8	zr15	0.0519	3.8	282	86	0.0451	2.0	284	5	0.3230	3.6	284	9	14	291	129	0.44
P10-8	zr08	0.0519	2.4	283	55	0.0460	1.8	290	5	0.3295	2.2	289	5	81	1839	307	0.17

**INTERNAL RIM (suite)**

		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)					
		<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb 2σ (%)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb 2σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ (%)	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ (%)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ										
Only concordant data																	
P10-8-G	zr01	0.0522	3.1	295	69	0.0433	2.7	274	7	0.3122	3.4	276	8	14	343	26	0.08
P10-8-G	zr02	0.0517	2.6	271	60	0.0434	2.6	274	7	0.3096	3.0	274	7	21	496	81	0.16
P10-8-G	zr03	0.0531	2.6	334	57	0.0488	2.6	307	8	0.3576	3.0	310	8	22	491	49	0.10
P10-8-G	zr03	0.0528	2.8	322	63	0.0466	2.7	293	8	0.3393	3.2	297	8	13	249	169	0.68
P10-8-G	zr03	0.0529	3.4	326	76	0.0427	2.7	270	7	0.3119	3.7	276	9	4	237	9	0.04
P10-8-G	zr03	0.0517	4.5	272	101	0.0452	2.8	285	8	0.3224	4.6	284	11	3	69	25	0.37
P10-8-G	zr04	0.0518	2.4	276	54	0.0442	2.6	279	7	0.3160	2.8	279	7	31	733	107	0.15
P10-8-G	zr04	0.0515	3.6	264	82	0.0396	2.7	250	7	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ (%)	3.9	252	9	14	372	59	0.16
P10-8-G	zr06	0.0532	3.1	338	69	0.0447	2.7	282	7	0.3277	3.4	288	9	13	293	48	0.16
P10-8-G	zr07	0.0521	2.3	288	51	0.0446	2.6	281	7	0.3199	2.7	282	7	56	1310	213	0.16
P10-8-G	zr10	0.0539	4.9	367	108	0.0426	2.9	269	8	0.3169	5.0	280	12	3	62	51	0.83
P10-8-G	zr10	0.0511	3.8	243	86	0.0383	2.8	242	7	0.2696	4.0	242	9	18	499	50	0.10
P10-8-G	zr12	0.0532	2.4	335	54	0.0470	2.6	296	8	0.3447	2.8	301	7	44	1012	76	0.08
P10-8-G	zr12	0.0524	2.4	304	54	0.0443	2.6	279	7	0.3203	2.9	282	7	43	1098	8	0.01
P10-8-G	zr12	0.0526	2.5	312	58	0.0464	2.6	292	8	0.3366	3.0	295	8	22	517	48	0.09
P10-8-G	zr13	0.0518	2.7	275	61	0.0468	2.6	295	8	0.3341	3.0	293	8	25	582	24	0.04
P10-8-G	zr13	0.0515	5.1	262	114	0.0435	2.1	275	6	0.3095	4.7	274	11	7	149	22	0.15
P10-8-G	zr13	0.0534	3.4	347	76	0.0437	1.8	276	5	0.3226	3.0	284	8	20	408	56	0.14
P10-8-G	zr14	0.0518	3.4	275	77	0.0394	1.8	249	5	0.2814	3.1	252	7	18	479	26	0.05
P10-8-G	zr15	0.0524	5.7	302	126	0.0474	2.3	298	7	0.3424	5.3	299	14	4	89	26	0.29
P10-8-G	zr15	0.0514	6.4	260	144	0.0413	2.5	261	6	0.2927	6.2	261	14	9	231	18	0.08
P10-8-G	zr16	0.0521	3.8	287	87	0.0455	2.1	287	6	0.3268	3.7	287	9	21	494	33	0.07
P10-8-G	zr16	0.0530	3.8	327	85	0.0475	2.1	299	6	0.3467	3.7	302	10	20	478	13	0.03
P10-8-G	zr16	0.0518	4.8	277	109	0.0487	2.3	306	7	0.3475	4.7	303	12	14	329	5	0.02
P10-8-G	zr18	0.0528	7.3	318	162	0.0429	3.2	271	9	0.3120	7.2	276	17	5	122	3	0.02
P10-8-G	zr19	0.0535	5.1	350	113	0.0427	2.3	270	6	0.3151	4.9	278	12	10	249	34	0.14
P10-8-G	zr19	0.0529	5.2	322	115	0.0453	2.5	286	7	0.3299	5.1	290	13	12	273	71	0.26
P10-8-G	zr20	0.0551	4.5	416	97	0.0435	2.4	274	7	0.3302	4.5	290	11	19	379	445	1.17
P10-8-G	zr22	0.0543	5.0	383	110	0.0433	2.5	274	7	0.3243	5.0	285	13	15	372	49	0.13
P10-8-G	zr22	0.0524	4.4	303	97	0.0464	2.4	292	7	0.3348	4.5	293	11	23	549	98	0.18
P10-8-G	zr24	0.0530	3.0	331	68	0.0459	2.0	289	6	0.3359	2.9	294	7	28	599	160	0.27
P10-8-G	zr24	0.0532	3.4	336	77	0.0432	2.1	273	6	0.3170	3.3	280	8	23	561	6	0.01
P10-8-G	zr24	0.0509	7.1	238	160	0.0460	3.2	290	9	0.3231	7.0	284	17	3	54	21	0.39
P10-8-G	zr25	0.0528	3.8	319	84	0.0474	2.1	299	6	0.3452	3.6	301	9	25	521	171	0.33
P10-8-G	zr26	0.0523	4.7	300	106	0.0465	2.2	293	6	0.3356	4.5	294	12	12	258	27	0.10
P10-8-G	zr26	0.0510	3.2	241	73	0.0448	2.0	282	6	0.3147	3.1	278	7	21	481	122	0.25
P10-8-G	zr27	0.0520	2.9	285	65	0.0462	1.9	291	6	0.3312	2.7	291	7	28	635	118	0.19
P10-8-G	zr28	0.0528	3.3	319	75	0.0428	2.0	270	5	0.3113	3.2	275	8	27	595	352	0.59
P10-8-G	zr29	0.0530	5.1	326	112	0.0479	2.2	301	7	0.3493	4.8	304	13	6	104	73	0.70
P10-8-G	zr30	0.0501	5.8	201	133	0.0475	2.3	299	7	0.3281	5.5	288	14	19	432	39	0.09
P10-8-G	zr32	0.0511	3.3	247	75	0.0465	1.9	293	5	0.3280	3.0	288	8	30	662	166	0.25
P10-8-G	zr33	0.0519	3.4	280	76	0.0432	1.9	272	5	0.3088	3.1	273	7	13	314	54	0.17
P10-8-G	zr34	0.0520	6.2	284	140	0.0473	2.4	298	7	0.3391	6.0	297	15	6	104	127	1.22
P10-8-G	zr35	0.0532	7.2	339	159	0.0466	2.6	294	7	0.3422	6.9	299	18	1	24	28	1.15
P10-8-G	zr35	0.0543	3.4	384	75	0.0476	1.9	300	6	0.3566	3.2	310	8				
P10-8-G	zr36	0.0570	8.7	492	188	0.0433	3.0	273	8	0.3404	8.3	298	22	2	49	21	0.43
P10-8-G	zr38	0.0539	3.9	367	87	0.0423	2.0	267	5	0.3143	3.7	278	9	29	715	111	0.16
P10-8-G	zr42	0.0547	5.5	402	119	0.0428	2.2	270	6	0.3230	5.2	284	13	9	201	64	0.32
P10-8-G	zr43	0.0527	3.1	317	69	0.0443	1.9	279	5	0.3221	2.8	284	7	26	563	238	0.42
P10-8-G	zr45	0.0522	3.9	295	87	0.0470	2.0	296	6	0.3383	3.6	296	9	18	393	61	0.15



**INTERNAL RIM (suite)**

		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)					
		<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb 2σ (%)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb 2σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ (%)	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ (%)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ										
Only concordant data																	
P10-8-G	zr34	0.0520	6.2	284	140	0.0473	2.4	298	7	0.3391	6.0	297	15	6	104	127	1.22
P10-8-G	zr35	0.0532	7.2	339	159	0.0466	2.6	294	7	0.3422	6.9	299	18	1	24	28	1.15
P10-8-G	zr35	0.0543	3.4	384	75	0.0476	1.9	300	6	0.3566	3.2	310	8				
P10-8-G	zr36	0.0570	8.7	492	188	0.0433	3.0	273	8	0.3404	8.3	298	22	2	49	21	0.43
P10-8-G	zr38	0.0539	3.9	367	87	0.0423	2.0	267	5	0.3143	3.7	278	9	29	715	111	0.16
P10-8-G	zr42	0.0547	5.5	402	119	0.0428	2.2	270	6	0.3230	5.2	284	13	9	201	64	0.32
P10-8-G	zr43	0.0527	3.1	317	69	0.0443	1.9	279	5	0.3221	2.8	284	7	26	563	238	0.42
P10-8-G	zr45	0.0522	3.9	295	87	0.0470	2.0	296	6	0.3383	3.6	296	9	18	393	61	0.15
P10-8-G	zr46	0.0536	3.3	355	73	0.0435	1.9	274	5	0.3215	3.0	283	7	30	745	7	0.01
P10-8-G	zr48	0.0524	3.9	301	87	0.0451	2.7	284	8	0.3253	4.0	286	10	23	549	28	0.05
P10-8-G	zr48	0.0534	3.3	348	73	0.0451	2.6	284	7	0.3321	3.5	291	9	13	305	21	0.07
P10-8-G	zr50	0.0526	4.4	310	98	0.0420	2.0	265	5	0.3042	4.1	270	10	25	636	60	0.09
P10-8-G	zr58	0.0527	2.8	316	64	0.0400	1.9	253	5	0.2904	2.6	259	6	33	453	1	0.00
P10-8-G	zr59	0.0517	3.6	271	82	0.0385	1.9	244	5	0.2746	3.4	246	7	23	320	3	0.01
P10-8-G	zr59	0.0528	3.1	321	70	0.0456	1.8	287	5	0.3318	2.9	291	7	12	128	11	0.08
P10-8-G	zr59	0.0515	3.5	265	78	0.0423	1.9	267	5	0.3007	3.2	267	8	17	188	20	0.11
P10-8-G	zr60	0.0511	2.9	247	66	0.0453	1.9	286	5	0.3193	2.7	281	7	48	1122	126	0.11
P10-8-G	zr61	0.0541	4.2	377	94	0.0443	2.0	279	6	0.3307	4.0	290	10	22	505	109	0.22
P10-8	zr09	0.0498	2.6	185	60	0.0280	2.6	178	4	0.1921	2.9	178	5	38	1323	383	0.29
P10-8	zr09	0.0504	3.4	215	77	0.0274	2.6	174	4	0.1903	3.6	177	6	7	161	13	0.08

**EXTERNAL RIM**

		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)		Isotopic ratios		Ages (Ma)					
		<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb 2σ (%)		<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb 2σ		<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ (%)		<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ		<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ (%)		<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ		Pb	U	Th	Th/U
All data in the external rim are discordant except for 18160311b																	
Data used to calculate the cenozoic age																	
P10-8	zr06	0.0481	21.1	106	464	0.0066	5.8	42	2	0.0436	20.5	43	9	0	38	0	0.00
P108-G	zr15	0.0541	6.2	373	136	0.0064	2.5	41	1	0.0477	5.9	47	3	16	2618	12	0.00
P108-G	zr32	0.1375	20.3	2196	333	0.0068	8.5	44	4	0.1290	18.4	123	21	1	150	1	0.00
P108-G	zr08	0.2879	24.8	3407	361	0.0069	14.1	45	6	0.2752	20.7	247	45	0	15	0	0.02
P108-G	zr08	0.2608	15.0	3252	226	0.0073	8.5	47	4	0.2630	12.8	237	27	2	128	3	0.02
P108-G	zr56	0.1341	22.7	2152	372	0.0067	9.5	43	4	0.1245	20.7	119	23	1	77	4	0.05
P10-8	zr26-m	0.0652	3.3	779	68	0.0066	2.4	43	1	0.0597	3.3	59	2	25	3983	20	0.01
P10-8	zr30-m	0.3982	2.4	3902	36	0.0085	2.3	55	1	0.4677	2.4	390	8	74	4247	122	0.03
P10-8	zr32-m	0.2575	3.4	3231	54	0.0071	2.5	46	1	0.2515	3.2	228	7	41	3663	89	0.02
P10-8	zr40-m	0.1005	3.8	1634	70	0.0066	2.4	42	1	0.0910	3.7	88	3	18	2592	79	0.03
P10-8	zr43-m	0.0927	2.6	1483	49	0.0073	2.2	47	1	0.0928	2.6	90	2	25	3231	127	0.04
P10-8	zr1-m	0.0940	3.3	1508	62	0.0065	1.9	42	1	0.0839	3.1	82	2	36	5223	131	0.03
P10-8	zr2-m	0.1421	3.7	2253	64	0.0074	2.2	48	1	0.1452	3.4	138	4	30	3388	21	0.01
P10-8	zr2-m	0.0556	5.4	438	117	0.0070	2.3	45	1	0.0537	5.1	53	3	17	2664	31	0.01
P10-8	zr3-m	0.1399	3.1	2226	54	0.0072	2.0	46	1	0.1380	2.8	131	3	37	4303	300	0.07

*Data not used to calculate the cenozoic age*

P10-8	zr3-m	0.2144	3.9	2939	62	0.0058	2.4	37	1	0.1707	3.4	160	5	45	461	5350	11.62																
P10-8	zr4-m	0.0584	3.2	544	69	0.0051	2.3	33	1	0.0411	3.2	41	1	28	5731	86	0.01																
P10-8	zr4-m	0.2029	2.4	2850	39	0.0059	2.4	38	1	0.1662	2.5	156	4	55	6549	145	0.02																
P10-8	zr5-m	0.0597	3.7	593	78	0.0054	2.2	35	1	0.0447	3.7	44	2	13	2596	66	0.03																
P10-8	zr7-m	0.0510	2.9	240	65	0.0051	2.4	33	1	0.0357	2.9	36	1	27	5713	98	0.02																

**EXTERNAL RIM (suite)**

		Isotopic ratios				Ages (Ma)				Isotopic ratios				Ages (Ma)				Isotopic ratios				Ages (Ma)				Pb				U				Th				Th/U			
		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		2σ (%)		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		2σ		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$		2σ (%)		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$		2σ		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		2σ (%)		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		2σ																	
Data not used to calculate the cenozoic age																																									
P10-8	zr10-m	0.0521	2.7	288	61	0.0052	2.3	33	1	0.0371	2.8	37	1	27	5613	99	0.02																								
P10-8	zr12-m	0.2909	2.2	3423	35	0.0080	2.3	51	1	0.3189	2.3	281	6	64	4736	88	0.02																								
P10-8	zr13-m	0.0778	3.3	1142	64	0.0045	2.2	29	1	0.0481	3.2	48	2	23	5003	20	0.00																								
P10-8	zr13-m	0.1177	3.1	1921	56	0.0046	2.2	30	1	0.0753	3.1	74	2	16	3116	16	0.01																								
P10-8	zr14-m	0.0539	2.9	368	63	0.0057	2.1	36	1	0.0421	2.9	42	1	16	3112	70	0.02																								
P10-8	zr14-m	0.0631	3.1	711	65	0.0056	2.2	36	1	0.0486	3.1	48	1	17	3222	70	0.02																								
P10-8	zr15-m	0.1112	2.8	1820	50	0.0062	2.3	40	1	0.0951	2.8	92	2	32	4656	286	0.06																								
P10-8	zr16-m	0.0530	3.5	328	79	0.0044	2.3	29	1	0.0324	3.5	32	1	31	7513	229	0.03																								
P10-8	zr17-m	0.1315	3.2	2118	56	0.0049	2.4	32	1	0.0890	3.1	87	3	27	4625	65	0.01																								
P10-8	zr17-m	0.0997	4.0	1619	73	0.0054	2.6	34	1	0.0736	3.8	72	3	12	2010	19	0.01																								
P10-8	zr20-m	0.0637	3.1	733	65	0.0039	2.1	25	1	0.0343	3.1	34	1	30	7982	265	0.03																								
P10-8	zr23-m	0.0799	4.0	1194	78	0.0050	2.4	32	1	0.0553	3.9	55	2	11	2086	10	0.00																								
P10-8	zr24-m	0.1663	2.9	2520	49	0.0050	2.4	32	1	0.1139	2.9	110	3	31	4695	71	0.02																								
P10-8	zr24-m	0.1949	2.6	2784	43	0.0061	2.3	39	1	0.1634	2.7	154	4	61	7142	108	0.02																								
P10-8	zr27-m	0.0608	2.9	633	62	0.0060	2.3	39	1	0.0505	3.0	50	1	32	5571	146	0.03																								
P10-8	zr28-m	0.1049	3.5	1713	64	0.0050	2.4	32	1	0.0728	3.4	71	2	24	4310	162	0.04																								
P10-8	zr28-m	0.0978	2.9	1583	53	0.0056	2.2	36	1	0.0749	2.9	73	2	39	6448	140	0.02																								
P10-8	zr31-m	0.1224	2.5	1992	44	0.0054	2.2	35	1	0.0918	2.5	89	2	69	10817	1219	0.11																								
P10-8	zr31-m	0.0892	2.3	1409	44	0.0054	2.2	35	1	0.0662	2.4	65	2	109	19434	1101	0.06																								
P10-8	zr32-m	0.0566	2.4	475	53	0.0058	2.1	37	1	0.0455	2.5	45	1	22	3970	94	0.02																								
P10-8	zr32-m	0.1176	3.3	1921	58	0.0058	2.4	38	1	0.0947	3.2	92	3	24	3675	90	0.02																								
P10-8	zr33-m	0.0657	4.6	798	95	0.0050	2.4	32	1	0.0455	4.4	45	2	11	2177	78	0.04																								
P10-8	zr34-m	0.1096	3.7	1793	67	0.0051	2.4	33	1	0.0763	3.6	75	3	20	3569	93	0.03																								
P10-8	zr34-m	0.0843	3.3	1299	64	0.0060	2.3	38	1	0.0695	3.2	68	2	23	3781	94	0.02																								
P10-8	zr34-m	0.0917	2.9	1461	54	0.0062	2.3	40	1	0.0786	2.8	77	2	27	4102	112	0.03																								
P10-8	zr35-m	0.0514	4.8	260	108	0.0046	2.6	29	1	0.0325	4.7	33	2	13	3102	109	0.04																								
P10-8	zr36-m	0.0544	3.1	387	68	0.0053	2.3	34	1	0.0395	3.1	39	1	24	4827	108	0.02																								
P10-8	zr36-m	0.2573	2.9	3230	46	0.0061	2.3	39	1	0.2152	2.8	198	5	38	4014	108	0.03																								
P10-8	zr37-m	0.0541	5.2	374	114	0.0047	2.6	30	1	0.0349	5.0	35	2	12	2724	83	0.03																								
P10-8	zr37-m	0.0594	4.7	581	101	0.0060	2.3	38	1	0.0488	4.6	48	2	11	1946	52	0.03																								
P10-8	zr40-m	0.0569	3.5	488	77	0.0057	2.1	37	1	0.0445	3.5	44	2	7	1268	30	0.02																								
P10-8	zr40-m	0.0569	7.0	486	151	0.0045	2.7	29	1	0.0355	6.7	35	2	9	2043	53	0.03																								
P10-8	zr40-m	0.0528	3.2	321	71	0.0061	2.3	39	1	0.0444	3.1	44	1	13	2234	67	0.03																								
P10-8	zr42-m	0.1548	2.5	2400	43	0.0064	2.2	41	1	0.1359	2.5	129	3	28	3525	78	0.02																								
P10-8	zr43-m	0.0784	3.9	1157	77	0.0054	2.2	35	1	0.0588	3.8	58	2	20	3647	151	0.04																								

## Chapitre 5

### Annexes 5-A : Mesure des éléments en trace au LA-ICP-MS dans Moacyr et Manangoutry.

Paramètres	Standard	Sr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	U	Th
<b>Analyses de Moacyr (en ppm)</b>																				
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5783	119376	234875	26407	91148	18442	369	8133	770	2363	232	382	42	221	20	2586	1004	65854
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5772	119376	234651	26279	90678	18428	367	8100	767	2362	229	379	42	220	20	2572	1010	66041
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5804	119376	236379	26590	91481	18512	367	8165	776	2375	232	385	43	220	21	2589	1012	66651
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5626	119376	235111	26636	91873	18731	373	8167	778	2404	237	390	44	225	21	2751	1054	69266
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5635	119376	236020	26573	92543	18922	374	8283	791	2437	238	392	44	227	21	2740	1064	69495
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5650	119376	236298	26810	92527	18881	377	8241	785	2420	237	390	44	226	21	2723	1047	68793
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5694	119376	234509	26347	90878	18239	367	7997	751	2325	224	371	41	214	20	2446	929	62591
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5708	119376	235821	26572	91232	18364	369	8040	758	2324	226	376	42	218	20	2507	939	63069
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5760	119376	235153	26393	90898	18337	364	7977	749	2311	225	374	41	214	20	2518	931	62646
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5721	119376	236296	26727	91063	18441	367	7973	751	2336	225	372	42	213	20	2530	930	62624
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	1	5717	119376	235414	26436	90989	18337	366	7949	755	2320	225	374	41	215	20	2547	933	63580
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	1	5731	119376	238508	26548	91905	18543	367	8028	757	2346	228	375	41	216	20	2550	937	63436
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5760	119376	236140	26616	91694	18432	366	8054	763	2337	227	376	42	217	20	2480	936	63184
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	1	5585	119376	237227	26545	91109	18659	367	8083	770	2372	228	376	42	216	20	2575	983	65412
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5564	119376	236189	26513	90983	18637	364	8047	760	2352	224	373	42	215	20	2587	983	64680
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5585	119376	236225	26846	90421	18740	365	8009	766	2364	228	373	42	220	20	2652	986	64555
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5648	119376	236471	26725	91378	18611	364	8036	770	2362	228	378	41	216	20	2555	981	65326
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5667	119376	235900	26394	90992	18581	361	8038	759	2332	224	373	41	215	20	2495	958	63761
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	1	5660	119376	236676	26392	90683	18571	362	7936	757	2327	224	370	41	215	19	2549	952	63485
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5648	119376	235119	26498	89943	18474	361	7963	755	2318	221	369	41	212	19	2538	956	63291
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5634	119376	235778	26489	90208	18456	360	7944	753	2316	221	367	41	212	19	2538	954	63294
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5719	119376	237042	26557	90061	18498	361	7947	745	2325	221	366	40	211	19	2528	946	63018
6mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5865	119376	237027	26830	92192	18765	378	8104	793	2418	235	395	43	235	21	2524	944	61916
6mJ/1Hz/11µm	NIST610	1	5910	119376	234523	26598	90656	18562	374	7918	779	2396	234	387	43	230	21	2499	933	61967
6mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5823	119376	236656	26856	91454	18630	377	7924	774	2395	234	386	42	231	21	2564	949	62537
6mJ/1Hz/11µm	NIST610	1	5830	119376	235417	26552	91580	18588	374	7895	781	2407	235	390	43	234	21	2413	937	62743
6mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5812	119376	234537	26545	90778	18551	371	7829	775	2379	232	388	43	231	21	2427	934	62397
6mJ/1Hz/33µm	NIST610	2	5613	119376	236535	26785	92426	18642	371	8309	785	2417	227	381	42	218	20	2439	989	62987
6mJ/1Hz/33µm	NIST610	2	5621	119376	237015	26891	92503	18663	373	8379	785	2423	228	380	42	220	20	2504	994	63519
6mJ/1Hz/33µm	NIST610	2	5435	119376	239752	26983	92521	18757	373	8279	776	2377	223	371	41	217	19	2698	1019	62982
6mJ/1Hz/33µm	NIST610	2	5532	119376	237233	27055	92933	18757	373	8398	791	2443	230	383	42	220	20	2489	1015	64614
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5809	119376	236000	26371	90416	18308	367	8208	770	2360	228	382	42	221	20	2644	1005	65155
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5831	119376	236158	26497	90692	18435	369	8240	772	2383	232	385	43	224	21	2614	1017	65577
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5883	119376	236180	26708	90563	18519	372	8277	776	2386	232	386	43	223	21	2638	1020	66226
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5821	119376	237051	26546	91146	18570	371	8253	776	2396	232	385	43	226	21	2637	1024	66954
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	2	5791	119376	237025	26553	90652	18517	370	8277	774	2383	229	383	43	224	21	2646	1016	66066
8mJ/1Hz/11µm	Moacyr	19	1729	115112	222058	23264	81592	9790	31	4102	283	741	71	91	6	19	2	3456	2282	117761
8mJ/1Hz/11µm	Moacyr	20	1716	115112	225813	23595	82307	9867	31	4107	283	744	70	90	6	20	2	3470	2274	116937
8mJ/1Hz/11µm	Moacyr	19	1689	115112	223547	23301	81824	9701	31	4031	278	737	70	89	5	19	2	3450	2257	115929

# Annexes

Paramètres	Standard	Sr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	U	Th
<b>Analyses de Manangutry (en ppm)</b>																				
8mJ/1Hz/11µm	Moacyr	19	1711	115112	223199	23362	83109	9790	32	4119	280	743	70	91	5	19	2	3426	2307	119681
8mJ/1Hz/11µm	Moacyr	20	1700	115112	222571	23540	82787	9655	31	4070	284	751	70	90	5	20	2	3524	2339	120692
8mJ/1Hz/11µm	Moacyr	19	1693	115112	224549	23635	82508	9779	31	4090	281	742	70	90	6	19	2	3511	2305	120149
6mJ/1Hz/11µm	Moacyr	21	1774	115112	222731	23314	82837	9813	31	4234	288	741	71	91	6	18	2	3421	2362	119086
6mJ/1Hz/11µm	Moacyr	21	1716	115112	221579	23271	81770	9773	31	4123	282	737	71	91	6	19	2	3489	2364	121509
6mJ/1Hz/11µm	Moacyr	24	1717	115112	224536	23495	81720	9953	32	4141	283	751	70	93	6	19	2	3542	2409	122545
6mJ/1Hz/11µm	Moacyr	24	1717	115112	223954	23332	81904	9988	32	4161	285	754	71	91	6	20	2	3508	2413	123490
6mJ/1Hz/11µm	Moacyr	21	1708	115112	225073	23570	82049	9984	32	4124	288	755	71	92	6	20	2	3547	2440	124263
6mJ/1Hz/33µm	Moacyr	18	1773	115112	222653	23226	81627	9906	31	4085	274	718	70	90	6	19	2	3300	2325	118569
6mJ/1Hz/33µm	Moacyr	19	1833	119376	231788	24240	84574	10302	32	4280	286	749	73	93	6	20	2	3378	2421	123316
8mJ/1Hz/11µm	Moacyr	18	1637	115112	222814	23529	82450	9936	34	4125	285	750	71	92	6	20	2	3529	2300	119013
8mJ/1Hz/11µm	Moacyr	18	1621	115112	221488	23425	82091	9866	34	4070	283	742	70	91	6	19	2	3478	2284	118693
8mJ/1Hz/11µm	Moacyr	18	1648	115112	224006	23451	83287	9920	34	4118	284	748	71	92	6	20	2	3554	2307	119979
8mJ/1Hz/11µm	Moacyr	20	1677	115112	223768	23518	82442	9770	31	4095	284	747	71	91	6	19	2	3617	2405	121819
8mJ/1Hz/11µm	Moacyr	20	1670	115112	224711	23395	82586	9754	31	4069	282	742	70	89	6	19	2	3652	2396	121395
8mJ/1Hz/11µm	Moacyr	21	1701	115112	225958	23592	82629	9817	31	4107	283	745	71	91	6	20	2	3683	2412	122319
8mJ/1Hz/11µm	Moacyr	24	1674	115112	223054	23332	82455	9696	31	4093	281	741	70	89	6	19	1	3545	2381	121600
8mJ/1Hz/11µm	Moacyr	21	1679	115112	222164	23382	81751	9653	31	4067	281	740	70	89	6	19	2	3576	2384	119719
8mJ/1Hz/11µm	Moacyr	21	1702	115112	224584	23637	83086	9768	31	4114	283	746	70	91	6	20	2	3594	2423	122390
8mJ/1Hz/11µm	Moacyr	22	1689	115112	224318	23345	82681	9677	32	4112	281	745	70	90	6	19	2	3568	2376	120511
8mJ/1Hz/11µm	Moacyr	21	1684	115112	223244	23454	81642	9710	31	4079	284	745	70	90	6	19	2	3534	2412	121283
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	20	1744	115112	221485	23240	82024	9791	32	4149	286	749	73	92	6	20	2	5386	1325	120715
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	20	1729	115112	225263	23572	82712	9868	32	4150	286	751	72	92	6	20	2	5402	1317	119668
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	19	1701	115112	223033	23279	82196	9701	31	4071	280	744	71	91	6	19	2	5366	1305	118436
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	19	1713	115112	223031	23353	83149	9791	32	4126	281	744	70	91	5	19	2	5265	1304	120054
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	20	1701	115112	222435	23533	82797	9656	31	4074	284	752	70	90	5	20	2	5411	1319	120869
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	19	1693	115112	224443	23629	82487	9780	31	4091	281	742	70	90	6	19	2	5384	1297	120129
6mJ/1Hz/11µm	NIST610	21	1825	115112	222327	23429	82975	9853	32	4169	294	755	73	94	6	19	2	5074	1282	114642
6mJ/1Hz/11µm	NIST610	20	1765	115112	221177	23386	81906	9812	32	4059	288	752	73	94	6	20	2	5174	1283	116975
6mJ/1Hz/11µm	NIST610	23	1766	115112	224129	23611	81856	9993	32	4077	289	766	72	96	6	21	2	5253	1308	117972
6mJ/1Hz/11µm	NIST610	23	1766	115112	223548	23447	82041	10028	33	4096	291	769	73	94	6	21	2	5202	1310	118882
6mJ/1Hz/11µm	NIST610	20	1757	115112	224665	23686	82186	10025	32	4060	294	770	73	96	6	21	2	5261	1324	119626
6mJ/1Hz/33µm	NIST610	17	1728	115112	224297	23566	82943	9996	31	4230	281	737	70	91	6	20	2	4995	1350	116287
6mJ/1Hz/33µm	NIST610	18	1723	115112	225159	23717	82868	10025	31	4274	283	741	70	91	6	19	2	4931	1356	116623
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	19	1678	115112	223245	23524	82038	9896	34	4228	289	759	72	94	6	20	2	5551	1351	121229
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	19	1661	115112	221916	23419	81680	9826	34	4171	287	751	72	93	6	19	2	5470	1342	120903
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	19	1690	115112	224439	23446	82870	9880	34	4220	288	758	72	94	6	20	2	5591	1355	122213
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	19	1690	115112	223416	23350	80957	9636	31	3993	278	734	70	89	6	19	2	5292	1279	117574
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	19	1683	115112	224494	23271	81255	9632	31	3974	275	729	69	87	6	18	2	5344	1274	117300
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	20	1715	115112	225877	23510	81457	9707	31	4017	276	732	70	89	6	19	2	5393	1281	118328
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	23	1689	115112	223110	23295	81443	9600	31	4010	274	727	69	87	6	19	1	5192	1264	117767
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	20	1695	115112	222355	23388	80904	9570	31	3990	274	726	69	87	5	19	2	5240	1265	116078
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	20	1719	115112	224914	23688	82386	9696	31	4043	277	731	69	90	6	19	2	5268	1284	118802
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	21	1707	115112	224785	23439	82144	9619	31	4047	275	730	69	89	6	18	1	5232	1258	117112
8mJ/1Hz/11µm	NIST610	19	1702	115112	223845	23592	81270	9664	31	4021	277	730	69	89	6	19	2	5185	1277	117997

## Annexe 5-B : Composition chimique de la lave andésitique et du xénolite

	Lava	Xenolite
Sample	SK8	SK8-9
SiO <sub>2</sub>	59.37	41.07
TiO <sub>2</sub>	0.7	1.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.36	28.72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.66	15.64
MnO	0.13	0.14
MgO	2.3	3.91
CaO	5.85	0.66
Na <sub>2</sub> O	3.01	0.35
K <sub>2</sub> O	2.01	4.78
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.2	0.06
LOI	2.26	0.91
Total	99.85	99.68

## Annexes 5-C : Compositions chimiques EMP des monazites de Slovaquie.

Sample	n°	CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
SK8-9(2)4	10 M1	0.84	0.00	0.26	16.09	29.26	3.25	11.28	1.72	0.84	29.41	0.00	0.58	4.22	97.64
SK8-9(2)4	10 M1	0.86	0.02	0.24	15.90	29.23	3.15	12.08	1.46	0.72	28.95	0.02	0.58	4.11	97.23
SK8-9(2)4	10 M1	1.02	0.78	0.09	14.90	28.08	3.16	11.54	1.93	1.81	29.34	0.00	0.75	3.89	97.19
SK8-9(2)4	10 M1	0.89	0.01	0.27	15.34	29.09	3.21	12.18	1.91	1.08	29.24	0.03	0.71	4.52	98.38
SK8-9(2)4	10 M1	1.05	0.96	0.10	14.62	27.82	3.03	11.50	2.20	1.62	29.39	0.00	0.80	4.02	96.98
SK8-9(X)2	2 M1	1.28	0.68	0.15	14.60	28.17	2.99	12.21	1.97	1.38	29.01	0.00	0.81	4.74	97.88
SK8-9(X)2	2 M1	1.48	0.34	0.20	14.39	28.02	3.00	11.92	1.73	1.06	31.30	0.03	0.80	4.03	98.20
SK8-9(X)2	2 M1	1.26	0.59	0.11	14.71	28.17	2.94	11.56	2.08	1.32	29.25	0.01	0.80	4.12	96.82
SK8-9(X)2	2 M1	1.37	0.57	0.17	14.53	28.29	2.72	11.09	1.91	1.34	29.22	0.00	0.86	4.74	96.69
SK8-9(X)2	12 M1	1.39	0.46	0.14	15.05	27.05	2.91	11.33	1.74	1.33	29.71	0.01	0.70	4.42	96.14
SK8-9(4)2	6 M1	0.85	0.05	0.28	15.70	29.39	3.17	12.47	1.89	1.13	29.67	0.00	0.67	3.91	99.08
SK8-9(4)2	6 M1	0.58	0.02	0.19	15.75	29.08	2.76	12.34	1.85	1.09	28.96	0.00	0.51	2.60	95.63
SK8-9(4)2	6 M1	0.56	0.00	0.16	16.00	29.95	3.28	12.05	2.04	1.08	30.34	0.04	0.50	2.75	98.63
SK8-9(4)2	6 M1	1.23	0.07	0.25	15.83	29.88	3.44	12.27	1.86	1.02	29.31	0.00	0.62	2.71	98.38
SK8-9(X)2	4 M1	1.06	0.10	0.32	15.22	29.24	2.90	12.02	1.99	0.82	28.83	0.02	0.82	4.95	98.18
SK8-9(X)2	3 M1	1.36	0.47	0.11	14.69	28.62	3.15	11.87	2.00	1.42	28.99	0.01	0.79	4.63	97.96
SK8-9(X)2	3 M1	1.30	0.57	0.20	14.66	28.24	3.16	11.69	1.70	1.56	28.70	0.00	0.78	4.44	96.90
SK8-9(X)2	3 M1	0.98	0.01	0.40	15.30	29.87	3.47	11.99	1.83	0.76	28.12	0.01	0.72	3.71	97.06
SK8-9(X)2	9 M1	1.27	0.08	0.42	14.47	27.06	3.33	12.00	2.04	1.36	28.13	0.14	0.67	7.39	98.24
SK8-9(X)2	9 M1	1.38	0.06	0.72	13.59	25.96	2.67	11.49	1.82	1.37	27.63	0.16	0.58	9.32	96.65
SK8-9(X)2	9 M1	0.93	0.06	0.30	14.60	28.46	3.20	12.16	2.18	1.23	28.65	0.06	0.58	5.42	97.71
SK8-9(X)2	9 M1	0.92	0.11	0.28	15.22	28.43	3.02	12.03	1.71	1.31	28.78	0.12	0.61	5.08	97.52
SK8-9(X)2	8 M1	1.45	0.54	0.18	14.63	28.29	3.15	11.09	1.90	1.43	28.97	0.00	0.83	4.34	96.69
SK8-9(X)2	8 M1	1.76	0.21	0.19	15.28	28.39	3.12	10.94	1.55	0.94	28.85	0.12	1.17	5.30	97.72
SK8-9(X)2	12 M1	1.15	0.05	0.35	14.45	27.24	3.02	12.09	1.76	1.05	29.48	0.13	0.50	5.52	96.70
SK8-9(X)2	12 M1	1.20	0.03	0.30	14.93	26.53	3.11	12.19	2.30	1.26	29.03	0.13	0.66	5.03	96.57
SK8-9(X)2	12 M1	0.99	0.04	0.59	15.09	26.41	3.10	12.07	2.10	1.05	29.14	0.08	0.54	4.42	95.52
SK8-9(X)2	12 M1	1.17	0.12	0.26	14.91	26.48	2.85	11.59	2.01	0.95	29.23	0.09	0.66	4.46	94.66
SK8-9(X)2	12 M1	1.12	0.04	0.25	14.89	27.05	3.25	12.62	2.13	0.95	29.21	0.06	0.50	4.30	96.26
SK8-9(4)2	1 M1	1.72	1.04	0.86	13.10	25.69	2.92	11.39	1.97	1.85	30.81	0.02	0.82	4.46	96.54
SK8-9(4)2	1 M1	1.05	0.09	0.12	15.16	28.45	3.08	11.63	2.00	0.82	29.71	0.01	0.88	4.24	97.11
SK8-9(4)2	1 M1	1.37	0.87	0.12	14.41	26.81	3.19	11.32	1.92	1.59	29.68	0.02	0.75	5.05	97.00
SK8-9(4)2	1" M1	1.22	0.99	0.11	15.10	28.24	2.88	11.63	1.92	1.45	29.58	0.00	0.72	4.05	97.77
SK8-9(4)2	1" M1	1.18	0.55	0.09	15.00	28.07	3.32	11.52	1.93	1.57	29.57	0.01	0.89	4.57	98.17
SK8-9(4)2	1" M1	1.09	0.53	0.11	15.14	28.36	2.94	11.38	2.08	1.42	29.57	0.00	0.87	4.24	97.60
SK8-9(4)2	1" M1	1.16	0.58	0.14	14.87	28.08	3.26	11.56	2.21	1.36	29.53	0.00	0.96	4.57	98.15
SK8-9(4)2	1" M1	1.26	0.73	0.62	14.58	27.69	3.20	11.67	1.98	1.68	29.20	0.02	0.76	4.72	98.01
SK8-9(4)2	1" M1	1.34	0.87	0.15	14.69	27.65	3.21	11.40	1.85	1.54	29.24	0.01	0.78	4.56	97.16
SK8-9(4)2	1" M1	1.59	0.30	0.18	16.79	29.90	3.17	10.99	1.43	1.07	29.56	0.02	0.47	4.00	99.40

Sample	n°		CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
SK8-9(4)2	1''	M1	1.78	0.87	0.83	14.89	27.32	3.40	10.80	1.78	1.72	28.24	0.05	0.71	6.84	99.13
SK8-9(2)4	3	M2	0.92	2.21	0.13	13.97	28.32	3.15	11.77	1.91	1.45	29.97	0.00	0.25	4.34	98.30
SK8-9(2)4	3	M2	1.04	2.06	0.13	14.34	28.57	3.00	11.37	2.11	1.40	29.33	0.00	0.32	4.56	98.12
SK8-9(2)4	8	M2	0.72	2.62	0.12	14.32	27.87	3.14	11.68	1.69	1.56	29.81	0.00	0.14	3.48	97.07
SK8-9(2)4	8	M2	0.69	2.75	0.12	13.96	27.94	3.24	12.42	1.64	1.51	29.50	0.00	0.08	3.51	97.29
SK8-9(2)4	4	M2	0.94	2.08	0.12	15.29	28.65	2.90	11.02	1.67	1.34	29.28	0.00	0.21	3.36	96.77
SK8-9(2)4	4	M2	0.69	1.69	0.14	14.55	28.66	3.27	12.32	2.10	1.51	29.94	0.02	0.26	3.10	98.16
SK8-9(2)4	4'	M2	0.96	1.96	0.14	14.24	28.06	3.30	11.81	2.00	1.61	28.60	0.01	0.30	4.26	97.15
SK8-9(2)4	4'	M2	0.57	0.85	0.24	15.72	29.71	3.06	11.89	1.82	1.50	29.40	0.00	0.24	3.28	98.18
SK8-9(2)4	4''	M2	0.59	0.93	0.31	14.72	29.63	3.08	12.19	1.98	1.55	29.06	0.01	0.20	3.43	97.58
SK8-9(X)2	2'	M2	1.30	1.17	0.11	14.83	28.33	3.07	11.28	1.68	1.58	29.70	0.02	0.28	4.49	97.75
SK8-9(X)2	2'	M2	1.32	2.61	0.07	14.43	27.22	2.98	10.93	1.61	1.65	30.16	0.00	0.28	4.34	97.53
SK8-9(X)2	8	M2	1.01	2.24	0.23	14.67	28.33	2.95	11.83	1.29	1.44	29.28	0.02	0.10	3.63	96.95
SK8-9(2)4	3	M3	1.05	0.33	0.16	15.01	29.30	3.49	12.24	1.65	1.35	29.66	0.02	0.20	4.42	98.80
SK8-9(2)4	8	M3	0.96	0.13	0.24	14.58	28.37	3.23	11.83	1.99	1.14	28.96	0.10	0.63	4.97	97.01
SK8-9(2)4	8	M3	1.17	1.09	0.62	14.70	27.65	3.22	11.60	1.85	1.24	29.64	0.10	1.04	4.20	98.01
SK8-9(2)4	8	M3	0.81	0.23	0.14	15.43	30.01	3.13	12.07	1.99	0.66	29.60	0.02	0.21	3.86	98.06
SK8-9(2)4	8	M3	1.07	0.42	0.17	14.78	29.31	3.34	12.02	1.52	0.59	29.47	0.00	1.32	4.39	98.29
SK8-9(2)4	8	M3	1.21	0.78	0.15	14.03	27.70	3.26	11.81	2.00	1.60	29.53	0.00	0.21	6.37	98.56
SK8-9(2)4	8	M3	1.26	0.00	0.16	14.98	29.59	3.27	11.36	1.36	0.35	29.27	0.00	1.52	5.18	98.20
SK8-9(2)4	4	M3	0.71	0.40	0.25	15.82	30.08	2.99	12.06	1.80	0.73	28.88	0.00	0.22	3.61	97.46
SK8-9(2)4	4	M3	0.98	1.10	0.24	14.73	28.48	2.67	11.76	1.72	1.29	29.14	0.00	0.24	4.25	96.50
SK8-9(2)4	4	M3	0.72	0.22	0.23	16.53	30.61	2.85	11.42	1.35	0.74	29.14	0.03	0.12	3.69	97.60
SK8-9(2)4	4	M3	0.77	0.48	0.22	15.80	30.17	3.06	11.70	1.71	1.33	30.09	0.00	0.22	3.70	99.15
SK8-9(2)4	4'	M3	0.69	0.38	0.10	14.92	28.87	3.41	11.93	2.00	1.39	28.89	0.00	0.21	3.13	95.84
SK8-9(2)4	4'	M3	0.69	0.21	0.24	16.76	30.89	3.38	11.34	1.49	0.90	29.38	0.00	0.14	3.83	99.19
SK8-9(2)4	5	M3	1.68	0.20	0.26	13.02	26.86	3.04	11.54	1.93	1.38	28.81	0.00	0.48	7.81	96.90
SK8-9(2)4	5	M3	1.60	0.22	0.29	13.04	26.55	2.86	11.41	1.80	0.90	28.62	0.00	0.55	7.40	95.15
SK8-9(X)2	2'	M3	1.48	0.34	0.18	14.71	28.95	3.16	12.04	1.57	0.93	29.06	0.00	0.20	5.79	98.32
SK8-9(X)2	2'	M3	1.41	0.16	0.52	14.59	29.39	3.03	11.90	1.83	0.77	28.85	0.00	0.19	4.10	96.64
SK8-9(X)2	2'	M3	1.17	0.85	0.23	14.64	28.55	3.27	11.93	2.00	1.32	29.14	0.00	0.24	3.96	97.19
SK8-9(X)2	2'	M3	1.51	0.42	0.20	14.92	29.17	2.92	11.72	1.47	0.65	29.71	0.03	0.78	4.95	98.36
SK8-9(X)2	3	M3	1.14	0.24	0.14	15.18	29.84	3.47	12.12	1.70	1.04	29.10	0.00	0.21	4.53	98.63
SK8-9(X)2	3	M3	1.51	0.59	0.16	14.54	28.32	2.69	11.85	2.07	1.33	28.95	0.01	0.83	4.60	97.33
SK8-9(X)2	4	M3	1.24	0.50	0.10	14.69	28.39	3.18	11.49	2.06	1.31	29.21	0.01	0.87	4.27	97.19
SK8-9(X)2	4	M3	1.03	0.14	0.26	15.05	29.60	3.26	11.65	1.70	0.82	28.51	0.00	0.19	5.06	97.17
SK8-9(X)2	9	M3	1.24	0.00	0.25	14.93	29.60	2.80	11.70	1.50	0.26	28.62	0.06	0.47	5.71	97.06
SK8-9(X)2	9	M3	1.02	0.32	0.20	15.04	29.19	3.32	11.85	1.93	1.17	28.98	0.00	0.42	4.79	98.14
SK8-9(X)2	9	M3	1.24	0.01	0.43	14.53	29.78	3.26	12.45	1.48	0.10	28.69	0.02	0.77	5.38	98.05
SK8-9(X)2	9	M3	1.43	0.00	0.49	14.55	29.14	3.43	11.67	1.58	0.30	28.66	0.00	0.67	6.42	98.24
SK8-9(X)2	9	M3	1.26	0.00	0.41	14.66	29.60	3.16	12.33	1.64	0.03	28.78	0.01	0.55	5.65	98.00
SK8-9(X)2	9	M3	1.28	0.00	1.18	14.41	29.09	3.00	12.15	1.39	0.22	28.23	0.00	0.50	5.65	97.03
SK8-9(X)2	9	M3	1.24	0.01	0.24	14.42	29.67	3.57	11.93	1.62	0.07	28.91	0.00	0.47	5.81	97.87
SK8-9(X)2	8	M3	1.58	0.30	0.44	14.12	28.20	3.21	11.81	1.74	1.01	30.90	0.00	0.14	4.87	98.23

Sample	n°		CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Total
SK8-9(X)2	8	M3	1.59	0.53	1.08	14.43	27.83	3.40	11.58	1.89	1.06	28.55	0.00	0.25	5.01	97.10
SK8-9(X)2	8	M3	1.52	0.12	0.36	15.28	29.66	2.83	11.86	1.50	0.95	28.97	0.00	0.18	5.37	98.52
SK8-9(X)2	8	M3	1.33	0.73	8.82	13.25	25.62	2.68	10.77	1.52	1.62	26.68	0.00	0.86	4.51	98.31
SK8-9(X)2	12	M3	1.75	0.01	0.71	14.02	27.39	3.02	11.67	1.25	0.25	29.05	0.02	0.40	7.85	97.31
SK8-9(X)2	12	M3	1.89	0.00	2.29	13.41	26.60	3.23	11.53	1.15	0.40	28.30	0.04	0.50	8.47	97.75
SK8-9(X)2	12	M3	1.97	0.00	0.50	13.66	26.98	3.22	11.38	1.34	0.19	29.39	0.00	0.45	8.60	97.61
SK8-9(X)2	12	M3	2.04	0.03	0.55	13.98	27.02	2.86	10.80	1.32	0.07	29.38	0.03	1.43	6.97	96.39

*M1 : Monazite héritée pauvre en Y et HREE avec faible anomalie en Eu.*

*M2 : Monazite âgée de 13 Ma riche en Y et HREE avec forte anomalie en Eu.*

*M3 : Monazite âgée de 13 Ma pauvre en Y et HREE avec forte anomalie en Eu.*



# Annexes 5-D : Concentration en ppm des éléments en trace dans les monazites de Slovaquie.

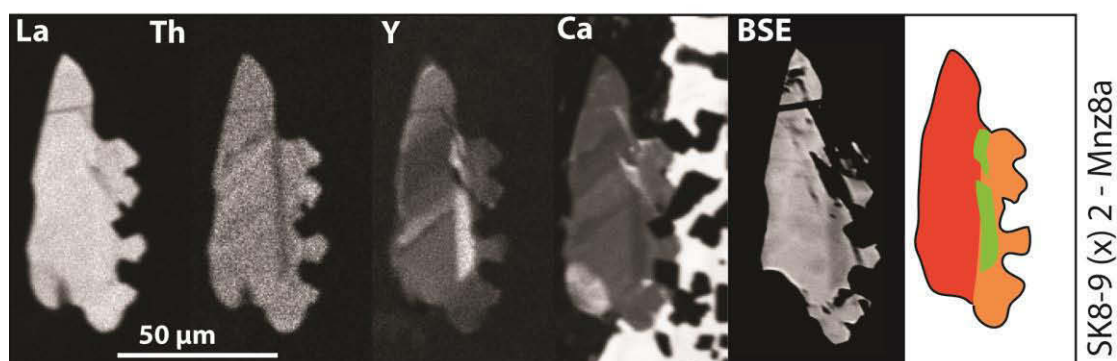
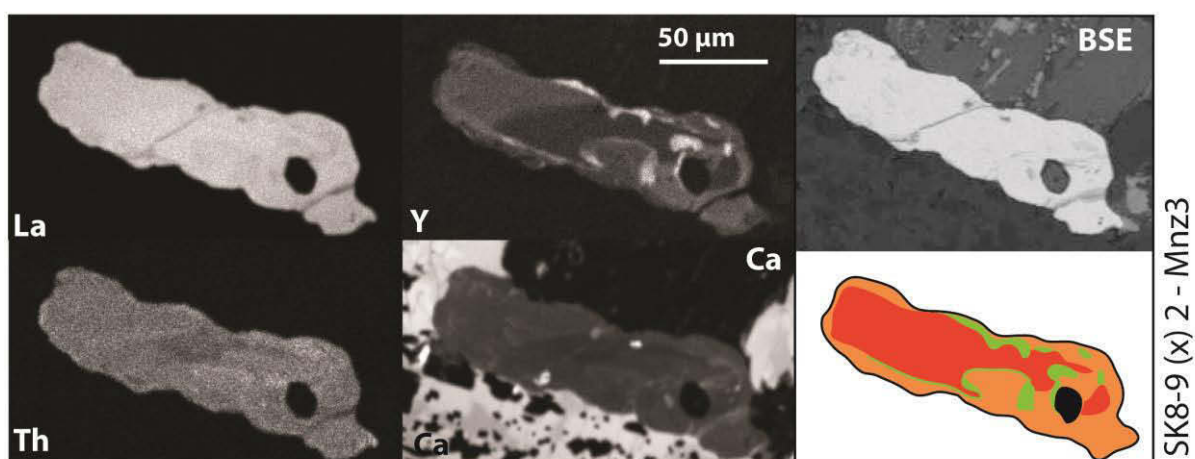
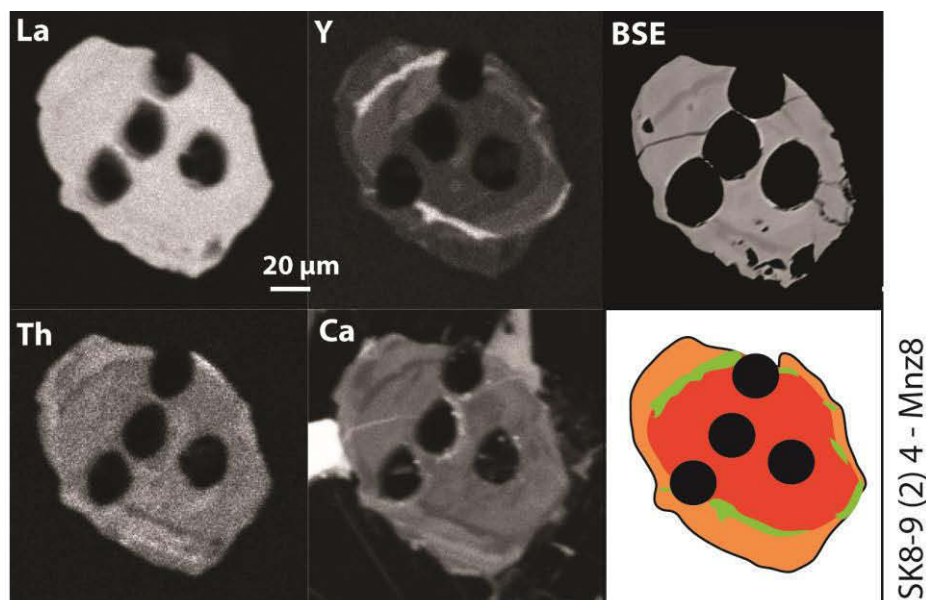
Sample	Sr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
SK8-9(4)2 <b>M1</b>	212	4382	127903	225988	25611	98583	17552	2182	13384	1152	2727	173	141	6	17	1	110	38001	11231
SK8-9(4)2 <b>M1</b>	204	4248	125345	223612	25200	97852	17674	2172	13350	1153	2708	173	138	6	17	1	109	37835	10960
SK8-9(4)2 <b>M1</b>	206	4510	127903	229409	25660	99954	17871	2168	13599	1184	2802	182	152	7	21	2	102	35213	11466
SK8-9(4)2 <b>M1</b>	213	7214	129608	231914	26106	100529	18527	2349	15552	1567	4295	315	282	13	35	3	100	40803	10613
SK8-9(4)2 <b>M1</b>	512	430	128755	224066	25256	98369	15851	2093	7681	297	342	16	22	1	6	1	124	38145	9507
SK8-9(4)2 <b>M1</b>	290	1629	106586	188017	21180	81654	14392	1741	7630	424	901	70	87	6	26	3	107	34018	6788
SK8-9(4)2 <b>M1</b>	551	3025	134298	247268	26559	102607	16000	1271	9208	671	1653	127	153	10	39	4	58	41117	5575
SK8-9(4)2 <b>M1</b>	269	493	134298	240086	26568	102956	17270	2092	9286	412	523	23	21	1	4	0	85	24492	8556
SK8-9(2)4 <b>M1</b>	-	124	130564	232015	26679	103318	17546	2239	8445	313	237	6	11	0	3	0	302	48657	5338
SK8-9(2)4 <b>M1</b>	-	1628	124805	232015	26380	100625	16109	1499	8250	445	848	71	93	6	21	2	187	45725	3404
SK8-9(2)4 <b>M1</b>	-	98	127388	227945	26017	101651	17371	2180	8280	292	194	5	12	0	4	0	208	36356	5196
SK8-9(2)4 <b>M1</b>	-	105	128724	227945	26018	100619	17476	2234	8357	298	207	5	12	0	4	0	226	40512	5382
SK8-9(2)4 <b>M1</b>	-	117	128706	227945	26418	102427	17466	2230	8513	304	213	6	13	0	4	0	221	40284	5147
SK8-9(2)4 <b>M1</b>	-	112	125957	227945	25754	101280	17459	2195	8501	304	217	5	12	0	4	0	229	41156	5161
SK8-9(2)4 <b>M1</b>	-	653	128560	227945	25701	99307	16604	2007	8045	344	437	28	43	3	16	1	171	33953	4647
SK8-9(2)4 <b>M1</b>	365	2294	121934	222982	25256	95850	16335	2245	9937	632	1479	94	79	3	9	1	203	39283	11641
SK8-9(2)4 <b>M1</b>	766	1505	124492	220910	24907	95106	16531	2297	10165	609	1154	65	51	2	7	1	607	35408	9469
SK8-9(2)4 <b>M1</b>	-	2729	123462	227945	25478	98299	16382	1546	9560	722	1654	113	108	5	19	1	129	41988	4242
Average	359	1961	126627	226997	25597	98943	16912	2041	9875	618	1255	82	79	4	14	1	182	38497	7463
SK8-9(2)4 <b>M2</b>	-	10905	122934	232015	26042	101076	17893	688	12706	1209	3993	470	679	45	152	14	40	33599	2087
SK8-9(2)4 <b>M2</b>	83	7164	134724	257169	27985	110831	19604	753	14444	1161	3201	309	360	20	66	5	26	40567	3957
SK8-9(2)4 <b>M2</b>	46	9375	130461	234294	26091	99418	16316	379	12179	1133	3829	440	543	31	93	8	20	27270	2738
SK8-9(2)4 <b>M2</b>	83	11661	119376	211686	24770	92502	15237	478	11777	1182	4544	538	761	56	200	17	59	41569	2059
SK8-9(2)4 <b>M2</b>	71	11868	119376	219422	24834	96106	15777	560	11878	1097	4085	494	738	52	184	15	25	38817	2325
SK8-9(2)4 <b>M2</b>	73	8311	119376	219514	24305	93792	15543	558	10591	962	3326	377	557	44	173	16	28	39065	3030
Average	71	9881	124374	229017	25671	98954	16728	570	12262	1124	3829	438	606	41	145	12	33	36814	2699
SK8-9(4)2 <b>M3</b>	101	2521	134298	247125	26986	106545	16231	723	9715	637	1427	108	112	6	18	1	32	45611	2770
SK8-9(2)4 <b>M3</b>	93	1850	126197	235804	26642	100677	15118	552	6900	417	975	80	101	6	22	2	30	40804	6513
SK8-9(2)4 <b>M3</b>	99	3988	127903	239895	26681	103575	17281	671	11157	815	2125	172	200	11	36	3	35	48736	3044
SK8-9(2)4 <b>M3</b>	623	2136	119376	222836	24743	93794	15181	543	9255	570	1296	103	109	6	20	1	32	35315	2231
SK8-9(2)4 <b>M3</b>	60	3589	127903	226806	24249	89876	13631	448	8960	665	1771	161	190	10	32	2	19	29617	2109
SK8-9(2)4 <b>M3</b>	55	1904	121081	228398	25139	96073	15236	597	9366	589	1262	85	77	3	11	1	16	23328	2902
SK8-9(2)4 <b>M3</b>	42	4049	134724	235958	25502	97124	14932	270	9968	743	2154	202	200	9	25	2	20	29100	1756
SK8-9(2)4 <b>M3</b>	94	3778	131313	245367	26317	103896	15498	795	9448	718	1884	171	208	12	43	3	42	38979	4238
SK8-9(2)4 <b>M3</b>	49	4941	134724	247214	26568	102747	15852	408	10667	830	2404	236	269	14	42	3	22	32172	2452
SK8-9(2)4 <b>M3</b>	-	3080	123180	232015	26092	101965	17537	683	11070	838	1908	142	136	6	17	1	35	32070	1950
SK8-9(2)4 <b>M3</b>	-	5825	123351	232015	25725	99633	16522	485	10721	896	2676	267	316	16	51	4	36	28323	1380
Average	135	3424	127641	235767	25877	99628	15729	561	9748	702	1807	157	174	9	29	2	29	34914	2850

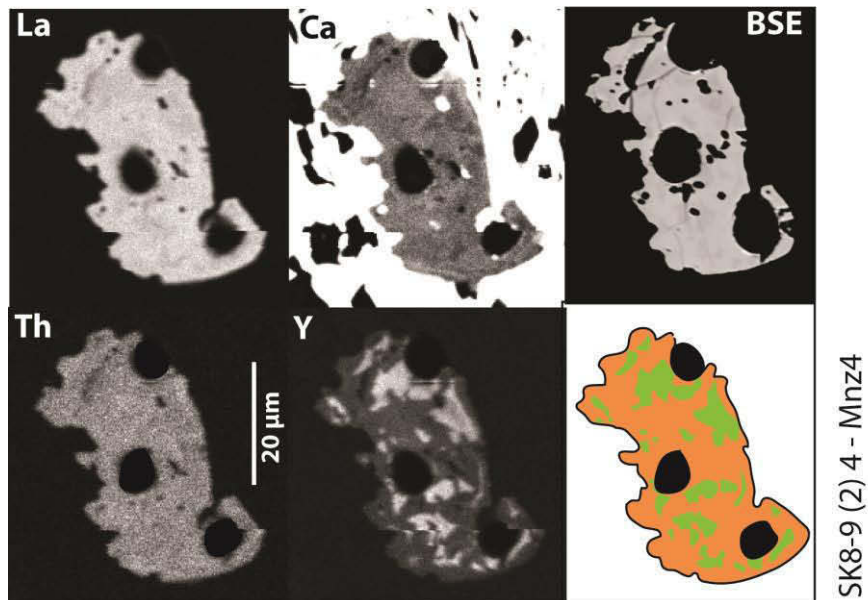
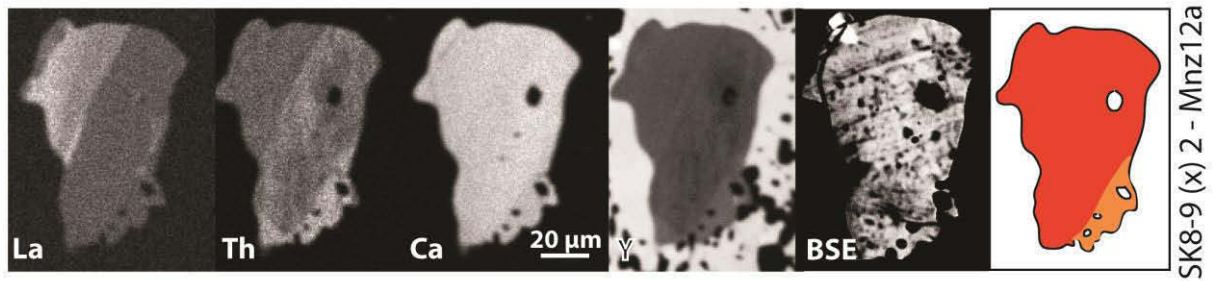
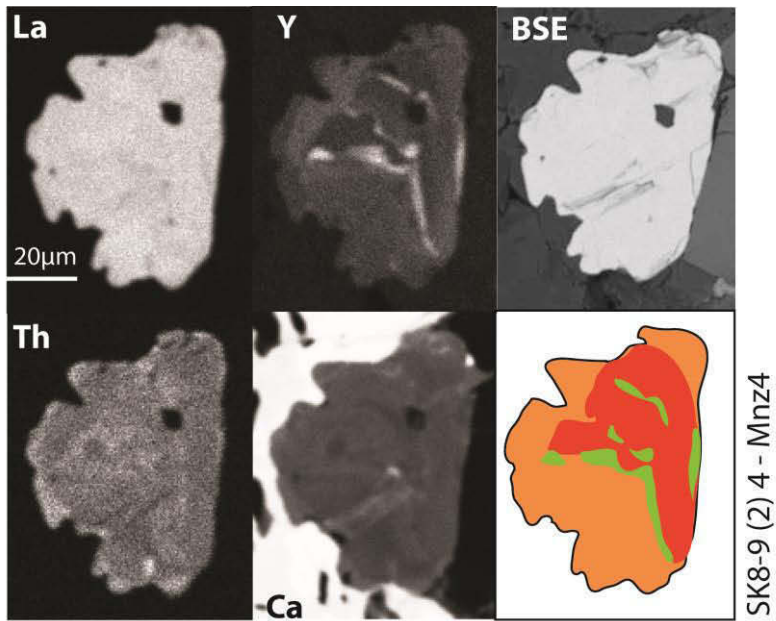
*M1 : Monazite héritée pauvre en Y et HREE avec faible anomalie en Eu.*

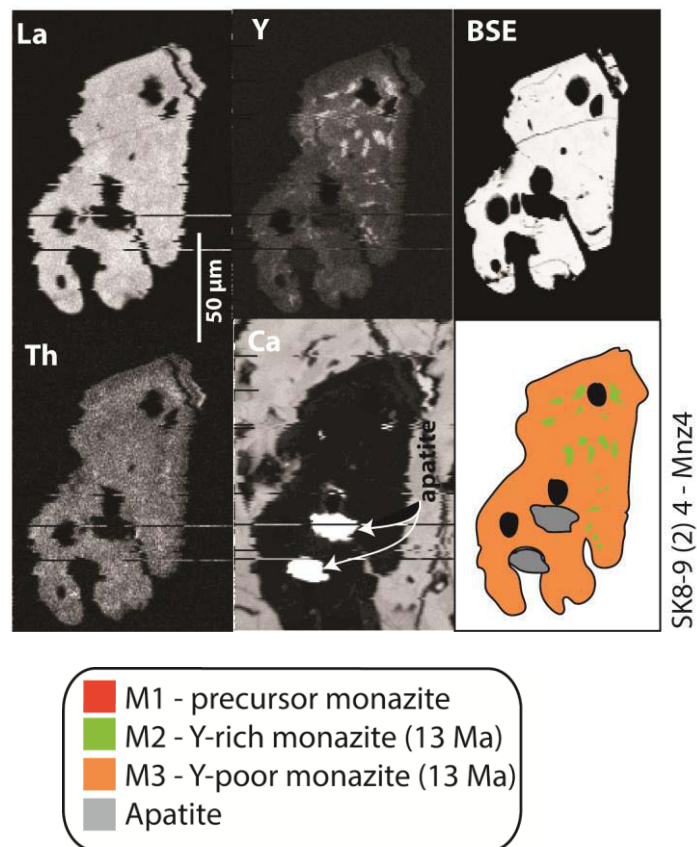
*M2 : Monazite âgée de 13 Ma riche en Y et HREE avec forte anomalie en Eu.*

*M3 : Monazite âgée de 13 Ma pauvre en Y et HREE avec forte anomalie en Eu.*

## Annexes 5-E : Cartographies chimiques des monazites de Slovaquie.







# Annexes 5-F : Datation sur les monazites de Slovaquie.

		Isotopic ratios				Ages (Ma)				Isotopic ratios				Ages (Ma)				Isotopic ratios				Ages (Ma)			
		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$		$2\sigma$ (%)		$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$		$2\sigma$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$		$2\sigma$ (%)		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$		$2\sigma$		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		$2\sigma$ (%)		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		$2\sigma$	
samples																									
SK89X2	M1	0.0145	2.2	290	6	0.0445	2.5	281	7	0.4030	3.0	344	9												
SK89X2	M1	0.0156	2.2	312	7	0.0490	2.4	309	7	0.3509	2.9	305	8												
SK89X2	M1	0.0165	2.2	331	7	0.0531	2.4	334	8	0.5903	2.8	471	11												
SK8924	M1	0.0152	2.2	305	7	0.0495	2.3	311	7	0.4219	2.4	357	7												
SK8924	M1	0.0164	2.2	328	7	0.0526	2.3	330	7	0.5090	2.4	418	8												
SK8924	M1	0.0159	2.1	319	7	0.0507	2.2	319	7	0.5172	2.4	423	8												
SK8924	M1	0.0154	2.2	308	7	0.0494	2.2	311	7	0.3654	2.3	316	6												
SK89X2	M1	0.0161	2.2	323	7	0.0519	2.4	326	8	0.5075	3.0	417	10												
SK89X2	M1	0.0034	2.4	68	2	0.0865	2.9	69	2	0.0107	2.6	84	2												
SK89X2	M1	0.0029	2.1	58	1	0.0671	2.9	57	1	0.0089	2.5	66	2												
SK89X2	M1	0.0031	2.0	62	1	0.0804	3.2	63	2	0.0098	2.4	79	2												
SK8942	M1	0.0025	2.4	51	1	0.0623	3.1	54	1	0.0083	2.6	61	2												
SK8942	M1	0.0027	2.2	55	1	0.0633	2.9	54	1	0.0084	2.6	62	2												
SK8942	M1	0.0027	2.2	54	1	0.0654	3.1	54	1	0.0084	2.6	64	2												
SK8942	M1	0.0023	2.6	47	1	0.0605	3.4	47	1	0.0074	2.7	60	2												
SK8942	M1	0.0030	2.0	60	1	0.0726	2.9	61	2	0.0095	2.5	71	2												
SK8942	M1	0.0034	2.4	68	2	0.0819	3.2	69	2	0.0107	2.6	80	2												
SK8924	M1	0.0027	2.2	55	1	0.0713	3.9	57	1	0.0088	2.5	70	3												
SK8924	M1	0.0034	2.4	68	2	0.0800	2.6	68	2	0.0106	2.3	78	2												
SK8924	M1	0.0032	2.5	64	1	0.0829	2.8	66	2	0.0103	2.3	81	2												
SK8924	M1	0.0034	2.3	69	2	0.0893	2.7	69	2	0.0108	2.4	87	2												
SK89X2	M1	0.0023	2.6	46	1	0.0585	3.2	47	1	0.0073	2.7	58	2												
SK89X2	M1	0.0026	2.3	52	1	0.0637	3.2	53	1	0.0083	2.6	63	2												
SK89X2	M1	0.0025	2.4	51	1	0.0630	3.4	53	1	0.0082	2.7	62	2												
SK89X2	M2	0.00065	3.1	13.2	0.3	0.0022	3.7	13.9	0.5	0.0213	7.6	21.4	1.6												
SK8924	M2	0.00067	3.0	13.5	0.3	0.0021	2.8	13.7	0.4	0.0164	6.6	16.5	1.1												
SK89X2	M3	0.00065	3.1	13.0	0.4	0.0021	5.7	13.7	0.7	0.0207	14.6	20.8	3.0												
SK89X2	M3	0.00069	2.9	14.0	0.3	0.0024	3.3	15.4	0.5	0.0298	6.9	29.8	2.0												
SK8924	M3	0.00066	3.0	13.3	0.3	0.0023	3.5	14.7	0.5	0.0289	7.4	28.9	2.1												
SK8924	M3	0.00071	2.8	14.3	0.3	0.0031	3.9	20.0	0.7	0.1086	5.5	104.7	5.5												
SK8924	M3	0.00065	3.1	13.1	0.3	0.0022	3.6	14.2	0.5	0.0207	12.6	20.8	2.6												
SK8924	M3	0.00064	3.1	12.9	0.3	0.0021	3.8	13.4	0.5	0.0139	13.6	14.0	1.9												
SK8924	M3	0.00065	3.1	13.2	0.3	0.0022	2.8	14.0	0.4	0.0152	11.3	15.3	1.7												
SK8924	M3	0.00065	3.1	13.1	0.3	0.0021	3.7	13.8	0.5	0.0224	10.1	22.5	2.3												
SK8924	M3	0.00066	3.0	13.3	0.3	0.0021	2.9	13.3	0.4	0.0149	11.8	15.0	1.8												
SK8924	M3	0.00070	2.9	14.1	0.3	0.0025	3.2	16.3	0.5	0.0600	5.7	59.1	3.3												
SK8924	M3	0.00065	3.1	13.0	0.3	0.0021	2.9	13.3	0.4	0.0168	9.3	17.0	1.6												
SK8924	M3	0.00068	2.9	13.8	0.3	0.0025	3.1	16.3	0.5	0.0504	4.9	50.0	2.4												
SK8924	M3	0.00070	2.9	14.1	0.3	0.0027	3.0	17.3	0.6	0.0583	5.5	57.5	3.0												

# Annexes

		Isotopic ratios			Ages (Ma)			Isotopic ratios			Ages (Ma)			Isotopic ratios			Ages (Ma)		
		<sup>208</sup> Pb/ <sup>232</sup> Th 2σ (%)			<sup>208</sup> Pb/ <sup>232</sup> Th 2σ			<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ (%)			<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U 2σ			<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ (%)			<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U 2σ		
samples																			
SK8924	M3	0.00066	3.0	13.3	0.3			0.0022	4.7	13.8	0.6			0.0223	11.0	22.4	2.5		
SK8924	M3	0.00069	2.9	13.9	0.3			0.0024	3.3	15.7	0.5			0.0404	6.0	40.2	2.4		
SK8924	M3	0.00063	3.2	12.7	0.3			0.0020	3.9	13.1	0.5			0.0266	9.1	26.6	2.4		
SK8924	M3	0.00068	2.9	13.8	0.3			0.0023	3.5	14.8	0.5			0.0199	10.1	20.0	2.0		
SK8924	M3	0.00070	2.9	14.0	0.3			0.0025	3.2	16.3	0.5			0.0484	5.5	48.0	2.6		
SK8924	M3	0.00064	3.1	13.0	0.3			0.0021	2.9	13.4	0.4			0.0182	7.0	18.3	1.3		
SK8924	M3	0.00066	3.0	13.3	0.3			0.0026	3.8	16.7	0.7			0.0657	7.1	64.6	4.5		
SK8924	M3	0.00065	3.1	13.1	0.3			0.0021	3.7	13.8	0.5			0.0173	10.3	17.4	1.8		
SK8924	M3	0.00066	3.0	13.3	0.3			0.0022	3.7	13.9	0.5			0.0213	8.5	21.4	1.8		
SK8924	M3	0.00069	2.9	13.9	0.3			0.0023	3.5	14.5	0.5			0.0180	8.7	18.1	1.6		
SK89X2	M3	0.00066	3.0	13.4	0.4			0.0029	4.8	18.6	0.9			0.0421	18.0	41.8	7.4		
SK89X2	M3	0.00066	3.0	13.4	0.3			0.0022	4.5	14.3	0.7			0.0385	10.8	38.3	4.1		
SK89X2	M3	0.00072	2.8	14.4	0.4			0.0022	2.8	14.0	0.4			0.0278	5.5	27.8	1.5		
SK8924	M3	0.00064	3.1	12.9	0.4			0.0019	4.1	12.4	0.5			0.0200	9.5	20.1	1.9		
SK8924	M3	0.00063	3.2	12.8	0.3			0.0020	3.0	12.7	0.3			0.0131	6.0	13.2	0.8		
SK8924	M3	0.00070	2.9	14.2	0.4			0.0034	4.2	21.7	0.9			0.1145	6.4	110.1	6.7		
SK8924	M3	0.00070	2.9	14.0	0.3			0.0027	3.7	17.3	0.6			0.0483	6.8	47.9	3.2		